UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

ANNÉE 1937-1938 N° 57

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'EMPLOI DU FERROCYANURE DE POTASSIUM EN ŒNOLOGIE

LA CONSOMMATION DES VINS AINSI TRAITÉS PEUT-ELLE AVOIR UNE INCIDENCE SUR L'ORGANISME HUMAIN

THÈSE POUR LE DOCTORAT EN MÉDECINE

présentée et soutenue publiquement le Mercredi 22 Décembre 1937

PAR

Pierre-Marie-Auguste MENU

Né à Lons-le Saunier (Jura) le 27 Avril 1912

Examinateurs de la Thèse

LEURET	Professeur
CHELLE	»
LABAT	»
PIÉCHAUD	Agrégé

BORDEAUX
IMPRIMERIE BOÉCHAT FRÈRES
29, Rue Saincric
1937

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536524_0046

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

ANNÉE 1937-1938 N° 57

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'EMPLOI DU FERROCYANURE DE POTASSIUM EN ŒNOLOGIE

LA CONSOMMATION DES VINS AINSI TRAITÉS PEUT-ELLE AVOIR UNE INCIDENCE SUR L'ORGANISME HUMAIN

THÈSE POUR LE DOCTORAT EN MÉDECINE

présentée et soutenue publiquement le Mercredi 22 Décembre 1937

PAR

Pierre-Marie-Auguste MENU

Né à Lons-le Saunier (Jura) le 27 Avril 1912

Examinateurs de la Thèse

LEURET	Professeur
CHELLE	»
LABAT	»
PIÉCHAUD	Agrégé

BORDEAUX
IMPRIMERIE BOÉCHAT FRÈRES
29, Rue Saincric
1937

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

Doyen ..... M. MAURIAC.
Assesseur ..... M. LABAT.
Doyen honoraire ..... M. C. SIGALAS.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. POUSSON, MOURE, RIVIERE, BARTHE, DENIGES, BEILLE. CASSAET, CHAVANNAZ, PACHON, C. SIGALAS, SABRAZES, BEGOUIN, DUPOUY.

PROFESSEURS

	MM.
Clinique médicale	MAURIAC. DUPERIE.
Clinique chirurgic. et gynécologique	GUYOT.
Clinique chirurgicale	PAPIN.
Pathologie et thérapeutiq. générales	CARLES.
Clinique d'accouchements	ANDERODIAS.
Anatomie pathol. et microscopie clin.	DAMADE.
Anatomie	VILLEMIN.
Anatomie générale et histologie	G. DUBREUIL.
Hygiène	LEURET.
Médecine légale et déontologie	LANDE.
Electroradiologie et clin. d'électricité médicale	RECHOU.
Chimie	CHELLE.
Botanique et matière médicale	GOLSE.
Pharmacie	VITTE.
Zoologie et parasitologie	MANDOUL.
Médecine expérimentale	AUBERTIN.
Clinique ophtalmologique	TEULIERES.

	MM.
Physiologie	FABRE.
Clinique chirurgicale infantile et orthopédie	ROCHER.
Clinique médicale des maladies des enfants	CRUCHET.
Chimie biologique et médicale	MACHEBŒUF.
Physique médicale et pharmaceutique	WANGERMEZ.
Médecine coloniale et clinique des maladies exotiques	BONNIN.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques	PETGES.
Clin. des mal. des voies urinaires.	DUVERGEY.
Clinique des maladies nerveuses et mentales	ABADIE.
Clinique d'oto-rhino-laryngologie	PORTMANN.
Toxicologie et hygiène appliquée	LABAT.
Hydrologie thérapeutique et climatol.	CREYX.
Clinique odonto-stomatologique	DUBECQ.

LACOSTE (Histologie). PERY (Obstétrique). PERRENS (Maladies mentales).
R. SIGALAS (Parasitologie et sciences naturelles). JEANNENEY (Chirurgie générale).

AGREGES EN EXERCICE

	MM.
Anatomie	N.
Anatomie	DUFOUR.
Physiologie	N.
Médecine générale	PIECHAUD. DELMAS-MARSALET DE GRAILLY. FONTAN. BROUSTET. DERVILLEE. N.

	MM.
Chirurgie générale	CHARBIER. LOUBAT. MASSE. DARGET. N.
Obstétrique	RIVIERE.
Ophtalmologie	BEAUVIEUX.
Oto-rhino-laryngologie	DESPONS.
Dermatologie et syphiligraphie	JOULIA.
Physique médicale	N.
Chimie générale pharmaceutique et toxicologie	N.

COURS COMPLEMENTAIRES

	MM.
Anatomie	J. BEAUVIEUX
Physiologie	PETITEAU.
Médecine opératoire	JEANNENEY.
Accouchements	RIVIERE.
Pathologie médicale	DELMAS-MARSALET.
Ophtalmologie	CABANNES (en congé)
Puériculture	FAUGERE.
Pharmacie galénique	MESNARD.

	MM.
Zoologie et parasitologie	R. SIGALAS.
Physique médicale et pharmaceutique	AURIAC.
Médecine légale	DERVILLEE.
Urologie	DARGET.
Botanique	GIRARD.
Bactériologie	MOUREAU.
Législation pharmaceutique	POPLAWSKI.
Chimie minérale	CASTAGNOU.

Orthopédie chez l'adulte, pour les accidentés du travail, les mutilés de guerre et les infirmes..... M. N.

Le Secrétaire de la Faculté : ROUGERIE

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

R.UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A LA MEMOIRE DE MON PERE

Prématurément enlevé à notre affection, il nous a donné l'exemple du devoir et de la bonté.

Nous vénérons sa mémoire qui occupe dans notre souvenir le sentiment ému de reconnaissance filiale.

A LA MEMOIRE DE MA MERE

Dont le pieux souvenir restera toujours vivant dans notre cœur.

A MA GRAND'MERE

A MA SŒUR - A MON BEAU-FRERE

LE DCTEUR LOUIS NAUDET.

A MON FRERE - A MA BELLE-SŒUR

A TOUS LES MIENS

A MES AMIS

AU DOCTEUR CHARLES CROZAFON

Médecin des Troupes coloniales.

A Monsieur le Médecin Général CAZAMIAN

Directeur de l'Ecole principale
du Service de Santé de la Marine et des Troupes coloniales,
Commandeur de la Légion d'honneur,
Officier du Mérite maritime,
Officier de l'Instruction publique.

A Monsieur le Médecin en Chef FERRET

Sous-Directeur de l'Ecole principale
du Service de Santé de la Marine et des Troupes coloniales,
Officier de la Légion d'honneur,
Officier de l'Instruction publique.

A MES CAMARADES DE L'ECOLE DE SANTE NAVALE

A MES MAITRES DE LA FACULTE ET DES HOPITAUX

A MES PROFESSEURS DE L'ECOLE PRINCIPALE
DU SERVICE DE SANTE DE LA MARINE
ET DES TROUPES COLONIALES

A Monsieur le Professeur Agrégé PIECHAUD

Médecin des Hôpitaux,
Chevalier de la Légion d'honneur,
Croix de Guerre,
Officier d'Académie.

Hommage respectueux pour toutes les bontés qu'il a eu pour moi et les miens.

A MES JUGES

A Monsieur l'Abbé DUBAQUIE

Directeur de la Station Œnologique de Bordeaux,
Chevalier de la Légion d'honneur,
Croix de Guerre.

A Monsieur TURBET

Ingénieur-Chimiste E. C. B.,
Licencié ès-Sciences,
Chevalier de la Légion d'honneur.

A Monsieur le Docteur Jean FAGOUET

Chevalier du Mérite agricole.

A Monsieur le Professeur CHELLE

Professeur de Chimie,
Membre correspondant de l'Académie de Médecine,
Chevalier de la Légion d'honneur,
Officier de l'Instruction publique.

A NOTRE PRESIDENT DE THESE

Monsieur le Professeur LEURET

Professeur d'Hygiène,
Médecin des Hôpitaux,
Médecin-chef du Sanatorium Xavier-Arnozan,
Médaille d'argent de l'Assistance publique,
Médaille des épidémies,
Chevalier de la Légion d'honneur,
Officier de l'Instruction publique,

Qui nous a fait le très grand honneur d'accepter la présidence de cette thèse. Hommage respectueux de notre profonde reconnaissance.

Noli Adhuc aquam bibere sed modico vino utere propter stomachum tuum et frequentes tuas infirmitates.

Ne continue pas à ne boire que de l'eau, mais prends un peu de vin à cause de ton estomac et de tes fréquentes indispositions.

(Saint Paul, 1er épître à Timothée, chap. 5, par. 23.)

Introduction

Lorsque, à la fin de nos études médicales, nous avons dû choisir un sujet de thèse, nous avons pensé, au milieu de tant de questions intéressantes, nous orienter vers un sujet relatif à l'hygiène. Nous croyons, en effet, avec nos Professeurs de l'Ecole de Santé Navale, que l'un des rôles principaux dévolus à un médecin militaire, est d'être un hygiéniste. Nous fûmes donc tout naturellement amené à demander conseil à M. le Professeur Leuret, qui a bien voulu suivre nos travaux et nous guider pas à pas dans l'élaboration de cette thèse.

Enseignant l'hygiène à la Faculté de Médecine de Bordeaux, centre d'une région viticole des plus importantes, il a pensé ramener sur le terrain de l'actualité cette question agitée depuis plusieurs années du collage des vins par le

ferrocyanure de potassium, sans qu'une solution ait pu lui être donnée pour des raisons qui, du reste, pourraient bien être étrangères à la médecine.

A la suite de l'attaque du vignoble français par le phylloxéra, quelques négociants peu scrupuleux jetèrent sur le marché des boissons qui n'avaient de vin que le nom. D'autre part, certains commerçants, dans un but de lucre, ajoutaient au vin qu'ils détenaient bon nombre de produits chimiques, sans aucune considération pour la santé des consommateurs.

Les médecins hygiénistes attirèrent l'attention des autorités sur ces abus qui étaient nuisibles, et une règlementation détermina limitativement la liste des produits pouvant entrer dans le traitement des vins.

Depuis cette époque, le vignoble français a été reconstitué et de nouveaux ennemis de la vigne ont fait leur apparition. Si l'on demande aujourd'hui l'emploi de nouveaux produits en œnologie, ce n'est point pour augmenter la quantité de vin pouvant être mise à la disposition de la consommation, celle-ci étant actuellement largement excédentaire, mais parce que ces nouveaux ennemis ont nécessité en viticulture l'utilisation de sels de cuivre dont l'apport annuel répété n'est pas sans influence sur la tenue future du vin.

D'autre part, l'épuisement progressif des terres nécessite l'emploi de plus en plus intensif d'engrais, et le viticulteur, devant la pénurie de fumier de ferme, est obligé de répandre des engrais industriels, particulièrement riches en métaux de toutes sortes.

De plus, on ne peut faire grief aux viticulteurs tenus de surveiller de très près leur prix de revient, de vouloir moderniser et mécaniser leurs installations que les nécessités économiques ont conduit à construire en fer.

Tous ces éléments réunis sont la cause des déboires que subissent beaucoup de commerçants, en ce qui concerne l'éclaircissement durable des vins blancs. Bref, les vins sont beaucoup plus chargés qu'autrefois de matières indésirables, causes de louchissement. Malgré le soutirage, le collage, le filtrage, l'addition d'acide citrique et même d'oxygène, ce trouble persiste. Pour l'éviter, les théoriciens de la viticulture étaient à la recherche d'une solution satisfaisante, et c'est ainsi que M. Bonnard, en Algérie, avait proposé le ferrocyanure de potassium, qui a été depuis employé en Allemagne sous le nom de procédé Von der Heide.

Ne serait-il pas opportun — et en celà nous ne ferions qu'imiter une douzaine de pays producteurs de vin, — d'adjoindre ce produit chimique à une liste déjà longue et qui contient des produits dont l'innocuité est peut-être moins absolue qu'on ne le croit ?

—

Et, en effet, l'œnologie est une science qui, comme toutes les sciences, évolue et progresse constamment. Les anciens ne la possédaient qu'imparfaitement et la considéraient plutôt comme un art dont maints propriétaires étaient jaloux.

Depuis, par les travaux de Pasteur, de Berthelot et de Paul Bert, l'œnologie est devenue *la science qui prévient et guérit les maladies du vin.* Nul n'est surpris si l'homme, les animaux, les plantes ont besoin de subir des médications préventives ou curatives. Il est tout naturel que pareilles méthodes puissent légitimement être appliquées à certains aliments et à certains produits dérivés de la vie végétale.

Le rôle de l'œnologue est précisément de conseiller les soins à donner aux vins. Soigner un vin n'est pas modifier ses qualités substantielles, ce n'est pas davantage le sophistiquer.

Nous savons maintenant que le vin, entièrement naturel, produit de la fermentation du jus de raisin frais, lorsqu'il subit spontanément cette transformation, risque bien souvent de n'être pas consommable, et beaucoup de produits seraient considérés comme tels si nous ne pouvions, dans une certaine mesure, diriger, canaliser, améliorer par des procédés que nous a enseignés le laboratoire, les phénomènes de fermentation qui nous ont été si bien révélés par Pasteur.

De tout temps, d'ailleurs, on a été obligé de surveiller la fermentation alcoolique du jus de raisin pour en faire du bon vin. Les Grecs et les Romains exposaient pendant huit jours, au soleil, le raisin coupé et, après avoir foulé une première fois la vendange, ils versaient de l'eau sur le marc dont ils tiraient, après un nouveau pressurage, le « Deuterion » ou « Vinum secundarium ». Pour le conserver plus longtemps, ils l'épaississaient et le desséchaient en l'exposant à la chaleur du foyer ou à l'ardeur du soleil. Ils aromatisaient leur vin, parfumaient les vaisseaux où l'on déposait la vendange. Le Falerne lui-même, si souvent chanté par les poètes, et dont le Massique et le Faustin étaient la plus haute expression, se buvait mélangé à du miel.

L'addition de soufre, de résine, les collages au blanc d'œuf, se faisaient déjà dès la plus haute antiquité.

Et la nature elle-même nous donne l'exemple : le processus naturel de la vinification fait intervenir une série très complexe de réactions biologiques, physiques, chimiques, etc... Pourquoi pas une de plus aussi inoffensive et efficace que les réactions naturelles.

Le rôle de la science est précisément de découvrir les mécanismes de la nature pour les utiliser ou les compléter au besoin.

Il serait stupéfiant que la matière alimentaire, dans son ensemble, interdise le progrès. De tous temps, les hommes se sont nourris d'autre chose que d'herbe, de fruit sauvage et de viande crue.

Le louchissement des vins peut avoir pour origine les causes les plus diverses qui, allant de la véritable maladie microbienne à la simple réaction chimique, donnent au vin un aspect trouble et lui enlèvent toute valeur marchande. Nous commencerons donc notre thèse en indiquant les principales maladies ou accidents qui peuvent atteindre un vin. Nous insisterons surtout sur la casse ferrique et cuivreuse dont le traitement par le collage bleu nous a fourni le sujet de notre travail. En effet, cet accident se rencontre de plus en plus fréquemment à notre époque par suite d'un apport dans le vin, plus abondant qu'autrefois, de substances métalliques et, en particulier, de fer et de cuivre. Pour cette raison d'ordre chimique, comme aussi pour son corollaire d'ordre commercial (le vin ayant subi la casse n'est pas vendable dans cet état), nous sommes obligés d'admettre un collage plus parfait que ceux que l'on employait autrefois.

Nous énumèrerons donc dans un deuxième chapitre les différents procédés de collage usités jusqu'à nos jours en divisant ceux-ci en procédés physiques et chimiques, nous en indiquerons brièvement les avantages et les imperfections et nous ferons une part plus large à un procédé particulièrement intéressant et actuellement autorisé : l'oxygénation.

Puis, dans un troisième chapitre, nous aborderons le point essentiel de notre thèse : le collage bleu. Nous relaterons succinctement ses origines et les différentes controverses ayant eu lieu à son sujet. Puis nous parlerons longuement du procédé lui-même, tant au point de vue scien-

tifique qu'au point de vue pratique, en indiquant les principes et la méthode d'application du procédé Von der Heide.

Dans un troisième paragraphe, nous parlerons du ferrocyanure de potassium, nous en ferons une brève étude toxicologique, et nous passerons en revue ses différentes applications en médecine et dans l'industrie.

Puis, passant à la critique du procédé Von der Heide, nous nous demanderons ce qu'il résulte pour le vin de l'adoption de ce procédé. La première chose que nous nous proposons de rechercher, c'est de savoir si le vin ainsi traité conserve bien toutes ses propriétés et, en particulier, si, du fait de l'emploi du ferrocyanure de potassium, il peut rester, après l'opération, quelques éléments cyanés pouvant être toxiques.

Après cela, comme contre-épreuve, nous nous demanderons comment réagit l'homme après l'ingestion exclusive de vin ainsi traité.

Enfin, comme ce procédé, depuis qu'il est connu, a donné lieu à de nombreuses critiques, nous nous efforcerons de les passer en revue et de dire exactement ce que nous en pensons.

Assez peu au courant de l'œnologie qui, de nos jours, peut être regardée, à juste titre, comme une véritable science, nous avons trouvé, auprès de M. le Professeur Chelle, un Maître, et j'allais dire un collaborateur, qui s'est dépensé sans compter pour nous aider dans notre tâche. Les remarquables travaux qu'il a entrepris en collaboration avec M. l'Abbé Dubaquié et M. R. Turbet, ont été les bases de notre travail. Nous l'en remercions bien sincèrement.

Grande nous fut aussi l'aide apportée par M. l'Abbé Dubaquié, que sa science incontestée place au premier rang des compétences en œnologie et qui nous fut d'un grand secours; nous allames souvent l'importuner dans son laboratoire de la Faculté des Sciences, où il se dévoue constamment au service de la viticulture.

Nous ne saurions non plus trop remercier le Docteur Fagouet pour les conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer et pour les très intéressantes expériences dont il a été le rapporteur (1) et dont il nous a permis de nous servir pour illustrer notre démonstration.

Le laboratoire de toxicologie nous fut aussi largement ouvert, et nous pûmes y puiser une précieuse documentation grâce aux conseils éclairés et pleins de bienveillance de M. le Professeur Labat.

(1) Recherches sur le résultat de l'absorption de vin traité par le ferrocyanure de potassium. Rapport de M. le docteur Fagouet sur les expériences faites à Bordeaux sous le contrôle d'une Commission composée de MM. les Professeurs : Mauriac, Doyen de la Faculté de Médecine de Bordeaux, Portmann, Chelle; de MM. les Docteurs Servantie, Pesme, Berger et de M. Lévy, interne des Hôpitaux de Bordeaux.

LE LOUCHISSEMENT

Ses causes. — Nécessité d'un collage plus parfait qu'autrefois.

Avant d'être prêt à être livré à la consommation, le vin doit subir un grand nombre d'opérations. Une des plus importantes est le « collage ». Cette opération consiste à précipiter les particules et les substances susceptibles de troubler la limpidité du vin. Divers procédés sont employés que nous indiquerons tout à l'heure.

D'après la théorie communément admise, si on en croit M. Philippe Malvezin, « Les substances se combinant au tanin, se coagulent sous forme de tanates d'albumine et se précipitent à cet état au fond des tonneaux en entraînant les matières en suspension et même une certaine proportion de microbes » (1).

Les causes du louchissement des vins sont les plus diverses. Les unes sont de véritables maladies qui les rendent non seulement imbuvables, mais aussi invendables, aux termes de la loi; les autres sont de simples accidents de vinification, et le vin peut être consommé après rectification élémentaire, car le goût et l'odeur ne sont pas modifiés, et tout se borne, en définitive, après traitement, en un léger appauvrissement en fer, tous les autres constituants n'ayant pas varié.

(1) Malvezin, *Le Vin*.

On peut classer ces maladies et accidents en 4 groupes:

I. — *Maladies dues à des ferments aérobies :*

a) Maladie de la fleur, due au mycoderma vini; il produit au sein de la masse une fermentation hydrocarbonique qui engendre de l'eau et du gaz carbonique. Les vins malades sont fades et plats. Pour l'éviter, il suffit de maintenir les récipients pleins et clos.

b) Maladie de la piqûre ou acescence, due au mycoderma acéti, qui vit aussi à la surface. Il s'attaque à l'alcool du vin qu'il décompose en acide acétique et en eau. L'acescence donne au vin un goût et une odeur de vin aigre, prononcée, et elle provoque dans sa masse un trouble plus ou moins grand.

II. — *Maladies dues à des ferments anaérobies:*

a) Maladie de l'Amer. — Pasteur a montré que cette affection était due à un ferment formé de filaments, sorte de branchages tout rameux, d'un diamètre plus ou moins large, plus ou moins articulés. La réaction chimique qui s'opère dans le vin consiste dans l'augmentation des acides volatiles, acide acétique et surtout acide butyrique au détriment de la glycérine qui se décompose et finit par disparaître complètement.

b) Maladie de la graisse. — Elle est caractérisée quelquefois par l'apparition à la surface du vin de matières huileuses et mucilagineuses. En tout cas, même si ce dernier caractère manque, ainsi qu'il arrive souvent, on remarque que si on fait couler le liquide atteint, il est visqueux. Pasteur a démontré que cette maladie était dûe à un ferment filamenteux qui, au microscope, apparaît sous la forme de petits filaments constitués par de petits globules sphériques réunis en chapelet.

c) Maladie de la Pousse. — Proche de la suivante, elle s'en distingue par production d'acide propionique et carbonique, alors que dans la tourne, il y a présence d'acide tartronique et d'acide lactique. Le vin poussé est louche, désagréable à la vue, à l'odorat et au goût. Il perd une partie de sa couleur. D'après Pasteur, cette maladie est dûe à la présence de filaments d'une extrême ténuité, de longueur variable et enchevêtrés les uns dans les autres.

d) Maladie de la Tourne. — Le vin prend une teinte brun chocolat, une partie de la matière colorante se précipite, tandis que le liquide reste d'un brun jaunâtre. Formation d'acide acétique, tartronique et lactique. L'agent est une bactérie.

e) Maladie de la mannite. — Le ferment est constitué par des bâtonnets courts, immobiles, en amas, difficiles à désagréger. Son aliment essentiel est le sucre qu'il transforme en acide acétique et mannite.

Ainsi, dans toutes les maladies que nous venons d'énumérer, nous trouvons un agent pathogène, un micro-organisme responsable des phénomènes observés ; il s'agit donc d'une manière indiscutable, de véritables maladies.

III. — *Louchissement dû à des causes extrinsèques et provenant d'un défaut de technique dans la vinification.*

Il existe encore de nombreuses causes de troubles chez les vins blancs en dehors des maladies microbiennes et des casses amicrobiennes dont nous parlerons tout à l'heure.

Parfois, des vins très jeunes en bouteille contiennent en pseudo-solution des albumines végétales que chaleur et lumière coagulent petit à petit en micelles de plus en plus denses. Le vin se trouble alors et prend une teinte opalescente désastreuse.

On peut encore ranger parmi les causes accidentelles de trouble des vins blancs la fermentation secondaire. Celle-ci se produit avec des vins anormalement doux, soit que leur fermentation ait été anormalement arrêtée par l'acide sulfureux, soit qu'on ait pratiqué la chaptalisation à dose immodérée, soit enfin que le vin ait été additionné de mûté à zéro.

Un surcollage peut encore être à l'origine d'un louchissement subit et, par ailleurs, inexpliqué d'un vin. On entend par vin surcollé, un vin qui, après collage, renferme un excès de gélatine en dissolution. Cet accident survient lorsque le vin est pauvre et qu'il ne renferme pas assez de tanin pour précipiter toute la colle ajoutée. Ces vins sont à peine louches, presque limpides. Si on les coupe avec d'autres vins plus riches en tanin, le mélange louchira par suite de la précipitation de l'excès de colle du vin surcollé par le tanin du vin mélangé.

Un autre trouble des vins peut être causé par la production très lente et microscopique de crème de tarte entraînant au fond les matières albuminoïdes et les matières taniques.

De plus, lors de la mise en bouteilles, la qualité du bouchon peut jouer un rôle actif dans le louchissement du vin par dégorgement de matières organiques ou minérales, qu'il n'est pas rare de trouver dans un bouchon mal nettoyé ou de mauvaise qualité. Le bouchon peut être à l'origine d'une véritable contamination, et le goût de bouchon que présentent certains vins sans qu'on sache exactement pourquoi, serait dû au développement d'un champignon : le pénicillum glaucum.

IV. — *Enfin, accidents non microbiens dûs à des ferments solubles ou à des actions chimiques.* Ces accidents sont désignés sous le nom générique de casse. Beau-

coup de ces phénomènes restent inexpliqués, mais d'autres sont connus.

1° Tout d'abord, un accident redoutable, qui est une véritable maladie du vin: la casse brune ou casse diastasique, qui affecte aussi bien les vins rouges que les vins blancs. La cause en est une diastase oxydante, qui provoque l'oxygénation et l'insolubilisation de la matière colorante. Cette altération se manifeste chez les vins rouges par l'apparition d'un trouble persistant suivi de la précipitation de la matière colorante et de la décoloration presque complète du vin. Le vin blanc se trouble également, brunit et dépose à la longue un précipité brun. Ces phénomènes s'accompagnent d'une modification de l'odeur et de la saveur.

En 1895, Gouiraud indiqua le premier la nature diastasique du phénomène. Il isole la diastase.

Bertrand montra ensuite que cette diastase était une oxydase et que le processus de la casse était, partiellement au moins, un processus d'oxydation.

Cazeneuve a proposé de l'appeler œnoxydase. Cette diastase viendrait du raisin lui-même où elle se trouverait en dehors de toute cause pathogénique, mais elle disparaît, en grande partie par la fermentation. Elle peut venir aussi d'une source extraordinaire d'origine cryptogamique: elle serait secrétée par un champignon, le botrytis cinéréa.

D'après Blarez, voici comment on se rend compte si un vin est en puissance de casse diastasique. Après avoir minutieusement filtré le vin, on l'introduit dans un flacon que l'on ne remplit qu'à moitié. On l'agite vigoureusement pour bien le mélanger à l'air, puis on l'abandonne 5 à 6 jours. Si, au bout de ce temps, le vin est encore limpide, on peut conclure qu'il ne cassera pas. Si, au contraire, au bout d'un temps variant de 24 à 72 heures, la limpidité s'altère, si la

couleur passe au brun, puis au chocolat, c'est que le vin est cassable, et l'intensité de cette casse est d'autant plus grande, que le vin met moins de temps à se troubler.

Les agents chimiques agissant sur la diastase agissent donc sur la casse. Les acides retardent la casse. Telle semble être l'action de l'acide tartrique, mais l'acide sulfureux est doué d'une action destructive très nette, ainsi qu'il résulte des expériences de Bouffard et Cazeneuve. L'alcool fort empêche la casse et détruit l'œnoxydase.

Nous avons dit tout à l'heure que les phénomènes qui sont les résultantes de la casse diastasique s'accompagnent d'une modification de l'odeur et de la saveur. Les substances atteintes ne sont pas entrées en combinaison, mais sont dégradées. Il y a production d'aldéhydes et même d'acides organiques. La casse oxydasique est donc une véritable maladie, et les vins qui en sont atteints sont considérés comme non marchands. Heureusement, cette maladie est assez rare et l'emploi de l'anhydride sulfureux, presque général dans notre pays, peut expliquer cette rareté. Il n'en est pas de même d'un deuxième accident, qui, lui, n'est pas une maladie et qui est de plus en plus fréquent à notre époque : la casse ferrique. Nous allons essayer d'en donner une étude chimique et d'en dégager les causes.

La Casse ferrique

Dans son très intéressant ouvrage, *L'accident ferrique et le ferrocyanure de potassium en œnologie,* M. Emile Couerbe affirme, en s'appuyant d'ailleurs sur l'opinion d'hommes dont l'autorité ne peut être mise en doute, que « la casse bleue, la casse ferrique, n'est pas une casse, la casse ferrique n'est pas une maladie, n'est pas une altération qui peut faire déclarer que le vin cassé, ou mieux, ferré, n'est pas loyal ou marchand et, par conséquent, le

traitement de cette casse ou, mieux, le déferrage de ce vin, n'est pas une manipulation et pratique qui a pour but de modifier l'état naturel du vin dans le but d'en dissimuler l'altération. » Le vin atteint de casse oxydasique n'a plus ses qualités essentielles; c'est un vin perdu; le vin atteint de casse ferrique et, comme nous le verrons tout à l'heure, de casse cuivreuse, peut être consommé après rectification élémentaire.

Qu'est-ce donc, au juste, que la casse bleue et comment se manifeste-t-elle ? « A la suite d'un soutirage à l'air libre, on est très étonné de voir le vin, de limpide qu'il était, devenir trouble et bleu au bout de quelques jours; le trouble bleu est quelque fois persistant, mais en général il se résout en un précipité qui tombe et forme des lies bleu-noir » (1). Le vin s'éclaircit donc par dépôt, et le phénomène se produit de nouveau au contact de l'air. « L'analyse du vin avant et après cet accident, lorsque le précipité est tombé, montre que le vin renferme moins de fer que précédemment. Le fer se retrouve dans le précipité. La richesse en tanin a diminué simultanément si bien que l'on est en droit de conclure que la casse bleue est dûe à la formation d'un tannate ferrique (2).

Le fer se trouve dissous dans le vin à l'état de composés ferreux, tartrate par exemple, mais ces sels de fer au minimum, de la forme $Fe(OH)^2$, peuvent passer à l'état ferrique, c'est-à-dire à un état plus oxygéné, tel que $Fe(OH)^3$ ou $Fe^2 O^3$ et deviennent aptes à contracter avec les tannoïdes du vin des combinaisons insolubles de couleur noire. Sans entrer dans tous les détails de la production de la casse ferrique, nous pouvons tout de même souligner que, bien que le fer en soit le principal facteur, diverses causes sont susceptibles d'en modifier l'état d'équilibre :

(1) Pacottet, *Vinification.*
(2) Pacottet, *Vinification.*

1° Le sulfitage peut, dans certaines conditions, entraver ou favoriser la casse;

2° Une désacidification biologique favorise la casse;

3° Un abaissement de température la favorise également;

4° Enfin, la présence de cuivre dans le vin agit à la façon d'un catalyseur et accélère la formation du précipité.

Mais d'où vient ce fer, et d'abord en quelle quantité se trouve-t-il dans le vin ? Un vin normal renferme environ 10 milligrammes de fer par litre, et quoique, comme nous l'avons dit plus haut, plusieurs autres facteurs interviennent, il est évident qu'un vin est d'autant plus sujet à la casse qu'il contient plus de fer. Or, on a remarqué, depuis quelques années, que les vins contenaient plus de fer qu'auparavant et que, par conséquent, ils étaient davantage soumis à la casse. Il n'est pas rare, en effet, de voir des vins contenant 30 à 40 mmgrs. de fer par litre. Ce fer en excès, d'après le Professeur Leuret (1), peut venir de deux sources principales : une source endogène et une source exogène. Dans la première, le fer est, en quelque sorte, distillé par le cep de vigne. « Depuis quelque cinquante ans que le phylloxéra a ravagé notre vignoble et depuis quelque quarante ans que le mildew a manifesté sa présence, sur notre sol, les conditions culturales ont été profondément modifiées, les racines des plants américains sont des racines qui pénètrent peu profondément dans la terre et qui s'étalent par opposition, bien entendu, avec les racines des vignes françaises, que nous pourrions qualifier de pivotantes.

Cette disposition nouvelle est éminemment favorable à l'absorption de métaux que nous épandons directement ou indirectement (2) et, en particulier, du fer contenu dans les

(1) Leuret, *Le collage bleu des vins.*
(2) Fagouet, *Au sujet du collage bleu.*

engrais chimiques, surtout les superphosphates contenant du fer très assimilable. » A ces causes, qui nous donnent déjà une teneur en fer très exagérée, s'ajoute un apport nouveau que nous appellerons exogène parce que le fer est apporté directement dans les moûts ou les vins :

1° Action de la terre apportée par la vendange. Les raisins sont toujours couverts de poussière terreuse. Par les vendanges pluvieuses, ils sont souillés de terre et peuvent parfois apporter plusieurs centaines de grammes de terre par 100 kilogrammes de vendange; or, toutes les terres renferment du fer (de 1 à 10 %); elles en apportent donc plusieurs grammes par 100 kilogrammes de vendange.

2° Action des instruments de vinification. Nous avons, à l'encontre des anciens viticulteurs, remplacé le bois par le fer dans la construction des outils de vendange et de vinification. Le contact de ces pièces métalliques, si court qu'il soit, est cependant suffisant pour que le fer soit attaqué, surtout si l'on songe que 1 gramme de fer dissous double la richesse d'un hectolitre de vin. Une maie de pressoir ou des cylindres de broyeurs peuvent céder bien des grammes de fer sans que l'on s'en aperçoive.

3° Action des cuves en ciment. — Les cuves en ciment sont toujours plus ou moins attaquées par le vin. Comme tous les ciments renferment du fer (parfois jusqu'à 3 % pour certains ciments), la teneur en ce métal s'accroît beaucoup lors du séjour du vin dans ces vaisseaux vinaires (1).

Il faut préciser que ces cuves sont construites en béton armé et que, même sans aucune fissure et recouverte d'un revêtement de verre ou de faïence, elles n'en constituent pas moins un apport en fer, car les joints du revêtement sont en ciment.

(1) Pacottet, *Vinification*.

L'attaque de ces ustensiles et récipients métalliques se fait par les acides du vin. Principalement par les acides tartriques et maliques, et elle se trouve favorisée par la présence d'acide sulfureux à haute dose qui est un excellent solvant du fer.

« A la première aération, le fer ferreux passe à l'état ferrique et donne du tannate ferrique qui se dépose. Ce trouble se reproduira chaque fois que l'acidité des vins diminuant par le vieillissement, l'équilibre sera rompu entre acide et fer qui se combinera au tanin » (1). Pour le traitement de cet acident, il semble qu'il n'y en ait qu'un seul possible : enlever le fer en excès. « Un excès de fer a été accidentellement introduit dans un vin; ne semble-t-il pas légitime d'utiliser pour l'en extraire les procédés divers que la chimie met à notre disposition, à condition expresse que ces procédés soient sans danger pour la santé publique ? » (2).

La Casse blanche

Il est un deuxième accident, la casse blanche, excessivement fréquent, dû à des réactions chimiques où le fer joue aussi un grand rôle. Il s'observe sur les vins blancs de grande valeur, tout aussi bien que sur des vins de qualité ordinaire, et la maladie bleue des vins de champagne, que l'on attribuait jusqu'ici à un développement bactérien, ne serait, d'après M. Telle, qu'une forme de casse blanche. C'est un trouble laiteux se condensant, avec le temps, en un dépôt dans lequel on trouve de la chaux et même du fer. « Le nom de casse ferrico-calcique conviendrait mieux, écrit M. l'Abbé Dubaquié dans son remarquable rapport sur *Les éléments chimiques de la casse blanche*. Mais pour

(1) Gacon, Thèse de Paris, 1936. « Du collage des vins par les clarifiants usuels et par le ferrocyanure de potassium ».
(2) Couerbe, *L'accident ferrique*.

nous en tenir au terme reçu, nous appelons ici casse blanche une altération des vins blancs caractérisés par un trouble et un dépôt où l'analyse retrouve invariablement des éléments minéraux, acide phosphorique, fer au maximum et chaux avec des éléments organiques, tanin partiellement combiné au fer ou entraîné, ainsi qu'une certaine proportion de matières albuminoïdes. »

Cette casse apparaît le plus souvent à la suite d'une manipulation du vin, soutirage, filtration, mise en bouteille et même pasteurisation. Il se produit chez les vins blancs une opalescence particulièrement apparente après filtration et qui ne laisse aucun doute sur le caractère de la casse. Mais si on filtre une petite quantité de vin sujet à cette casse, et si, après l'avoir abandonné au repos pendant trois ou quatre jours, dans un verre à déguster, on vide le contenu avec quelques précautions, on observe au fond du verre un dépôt blanc grisâtre adhérent avec certains caractères chimiques que nous indiquerons plus loin.

Examiné au microscope ce dépôt est constitué par de très nombreuses granulations de grosseurs différentes ressemblant à s'y méprendre à des « cocci »; cependant, si on vient à traiter ce dépôt par quelques gouttes d'acide azotique dilué, on obtient une rapide dissolution de toutes ces granulations, ce qui semble bien indiquer qu'il ne s'agit pas d'une multiplication bactérienne, mais plutôt d'un précipité purement chimique. Si, d'autre part, à cette dissolution du dépôt dans l'acide azotique, on ajoute du ferrocyanure de potassium à 10 %, une teinte bleue apparaît aussitôt, révélant la présence d'une quantité importante de sel de fer » (1).

(1) Ferré, *Œnophile*, nov. 1923.

En 1934, MM. Ferré et Michel font paraître un article dans les *Annales des falsifications et des fraudes,* « Contribution à l'étude du mécanisme chimique de la casse blanche » qui paraît résoudre cette question si complexe. Il en ressort que l'acide phosphorique et le fer sont bien les éléments minéraux dominants de la casse blanche. En ce qui concerne les matières organiques, il semble que l'on ait négligé leur importance dans le mécanisme de la casse. Enfin, l'acide tartrique libre paraît avoir une action favorisante très nette sur la puissance de casse des vins blancs. Alors que les acides organiques du vin sont des dissolvants plus ou moins actifs du phosphate ferrique il est assez curieux que la présence d'acide tartrique libre soit l'indice d'une prédisposition à cette casse blanche.

Ces deux accidents du vin, casse bleue et casse blanche, ayant à l'origine la même cause, la présence de fer, nous sommes autorisés à conclure que le même traitement portant sur la diminution de la teneur en fer serait le traitement parfait dans les deux cas.

Casse cuivreuse

Le fer n'est pas le seul responsable dans ces accidents de vinification. D'autres métaux peuvent avoir également une grande importance. On peut citer le zinc, le manganèse et surtout le cuivre. La casse cuivreuse n'est pas connue depuis longtemps. Voici, d'après Lherme et Baillot d'Estivaux, comment se produit ce louchissement dû au cuivre : « Prenons un vin conservé en barrique et ayant subi les différents collages et soutirages nécessaires à sa parfaite clarification. Ce vin, après un repos plus ou moins long, est mis en bouteille.

« On peut constater, au cours d'une période de temps très variable allant de 8 jours à un an, que le vin perd sa

limpidité. Il prend, tout d'abord, un aspect voilé, devient opalescent en donnant parfois des reflets bleuâtres que l'on perçoit très bien en examinant la bouteille sous un certain angle. Abandonné au repos pendant plusieurs mois, ce louche se rassemble et forme au fond de la bouteille, si elle est debout, le long de la goussière, si elle est couchée, un dépôt de couleur brun rougeâtre, en laissant très souvent le vin parfaitement clair au-dessus. »

« Le phénomène décrit est singulièrement activé par l'action de la lumière, on peut observer sur le même vin qu'une bouteille exposée à la lumière louchit, l'autre conservée dans l'obscurité reste parfaitement claire ou perdra sa limpidité plusieurs mois après celle exposée au soleil... » « Si une des bouteilles troubles est débouchée de façon à mettre le vin en contact avec l'air, on constate qu'au bout de très peu de temps, le vin devient parfaitement limpide. Si on rebouche ce même vin éclairci par aération, il devient à nouveau louche au bout d'un certain temps... »

« Il existe donc dans le vin, au moment de sa mise en bouteilles, un certain composé à l'état de dissolution, qui, par la suite, s'insolubilise lorsque ce vin est privé d'air. » MM. Lherme et Baillot d'Estivaux décrivent ensuite les opérations qui leur ont permis de découvrir que la cause de ce louchissement était le cuivre. D'autre part, R. Ribéreau-Gayon, dans son article *Le cuivre des moûts et des vins*, parlant de la perte de limpidité des vins blancs mis en bouteille, l'attribue pour une part à la présence de cuivre à une dose supérieure à 5 ou 8 milligrammes par litre. Et cependant, il est signalé, dans l'*Industrial and Engenesing Chemistry* 1935, une très intéressante expérience américaine, d'après laquelle on peut incorporer jusqu'à 200 milligrammes de cuivre dans un vin blanc sans qu'il y ait trouble. La production du trouble est empêchée par une acidité réelle plus élevée et un ph. < 3,1.

Mais par quel mécanisme le vin se trouble-t-il ainsi ? Comme pour le fer on en trouve la cause dans les phénomènes d'oxydation et de réduction des sels de cuivre. Le vin contenant des substances très avides d'oxygène constitue un milieu réducteur ayant toujours tendance à ramener et à maintenir les sels de cuivre qu'il renferme dans l'état le moins oxydé, sels cuivreux. Mais les aérations plus ou moins intenses et plus ou moins continues que subit le vin au cours de ses manipulations s'opposent à cette action réductrice et tendent, au contraire, à ramener et à maintenir les sels de cuivre dans l'état le plus oxydé : sels cuivriques. Ceux-ci ne forment pas dans le vin de combinaison insoluble et, par conséquent, n'altèrent pas sa limpidité. Au contraire, les sels cuivreux forment, si leur teneur atteint un certain chiffre, des combinaisons insolubles qui troublent le vin et se rassemblent en dépôts. La combinaison insoluble de cuivre est constituée essentiellement par du sulfure de cuivre. Celui-ci, formé à l'abri de l'air, se transforme sous l'action de l'air en sulfate de cuivre soluble.

On peut se demander d'où provient ce cuivre. Il est un fait certain, c'est qu'avant l'arrivée du mildew en France, la casse rouge était à peu près inconnue; bien plus, on ne trouvait guère de Cu dans le vin. Cependant, celui qui provient du traitement de la vigne serait très faible, si on se rapporte aux recherches effectuées par MM. Gayon et Millardet (1).

Après avoir soumis la vigne au traitement anticryptogamique par la bouillie bordelaise (mélange liquide de chaux et de sulfate de cuivre), les raisins, ainsi que les moûts de raisins, ne renferment que des quantités extrêmement faibles de cuivre. Quant aux vins, ils ne contiennent ce métal

(1) Gayon et Millarded, Le cuivre dans la récolte des vignes soumises à divers procédés de traitement de mildew par les composés cuivreux. Notes à l'Acad. des Sciences, 1886.

qu'à dose infinitésimale. Après avoir étendu leurs recherches aux principaux procédés de traitement par les composés cuivreux, ils déclarent que la nature du traitement semble n'avoir aucune influence sur la quantité de cuivre qui reste dans le vin après la fermentation. Le soufre apporté avec la vendange, sous l'action de la levure, se transforme en H^2S et, se combinant au cuivre, précipite dans les lies sous forme de Cu S. D'autre part, le tanin et d'autres substances encore, agissent dans le même sens que le soufre. La fermentation élimine donc la plus grande partie du cuivre.

Les doses vraiment dangereuses proviennent le plus souvent du matériel, principalement des canalisations en cuivre. Il n'est pas rare, en effet, de voir des canalisations atteindre deux ou trois cents mètres auxquelles il faut ajouter les portions de cuivre, les pompes, les robinets, etc...

D'autre part, des doses plus importantes de cuivre peuvent exister, n'ayant pas été éliminées par la fermentation; c'est le cas des jus de raisin, des moûts concentrés et, par conséquent, des coupages de ces moûts et de vin. L'élimination du cuivre, comme celle du fer, devient là une nécessité.

NECESSITE D'UN COLLAGE PARFAIT AU POINT DE VUE COMMERCIAL

Ces divers accidents sont de plus en plus fréquents, et « actuellement on peut dire qu'il n'est pas un vin, quelle que soit son aire de production, quelque soin dont son enfance ait été entourée, authentiquement mis en bouteilles au château ou passé par les chais du commerce, qui ne puisse pas présenter, au bout d'un temps variant de quelques mois à quelques années un aspect louche » (1).

Les consommateurs, et particulièrement les consommateurs anglo-saxons, exigent actuellement des vins blancs une présentation cristalline. Le commerce des vins, en France et à l'étranger, subit une crise; il se produit une mévente de plus en plus considérable des vins blancs. Le péril est grave et va croissant. Bien des commerçants bordelais n'osent plus insister auprès de leur clientèle étrangère pour lui vendre du vin blanc dont ils savent, par avance, qu'elle sera mécontente. Et ils sont placés à la même enseigne, en ce qui concerne leur clientèle métropolitaine. Alors qu'avant la guerre les vins allemands ne figuraient sur les cartes des vins des grands établissements que dans la proportion d'un quart ou d'un tiers en plus par rapport à l'ensemble des vins blancs, cette proportion est maintenant inversée.

(1) Leuret, *Le collage bleu des vins.*

La lettre qui suit et que nous avons tirée de l'intéressante conférence du Docteur Fagouet (au sujet du collage bleu), est particulièrement édifiante et nous donne bien les raisons de la gêne croissante du commerce des vins blancs.

National Association
Alcoolic Beverage Importers
New-York

New-York, 2 juin 1936.

Monsieur le Président
de l'Académie de Médecine,
16, rue Bonaparte, à Paris.

Monsieur le Président,

L'Association Nationale des Importateurs de Boissons Alcooliques, comprend virtuellement tous les importateurs américains de vins blancs de Bordeaux. Nous avons longuement discuté avec ceux de nos membres qui sont aux Etats-Unis, les agents pour ces vins blancs de Bordeaux, la question des ennuis et des difficultés résultant de l'arrivée fréquente des vins blancs de Bordeaux qui sont devenus troubles.

Nous désirons attirer votre attention sur le tort considérable porté à la vente de ces vins lorsqu'ils sont louches, étant donné que la présentation de ces vins produit une mauvaise impression sur le consommateur et nous oblige souvent à reprendre de tels vins, ce dont il résulte des pertes et des préjudices causés à notre commerce.

Nos membres suggèrent que vous insistiez d'urgence auprès du Gouvernement Français afin d'obtenir l'autorisation d'employer pour les vins blancs les méthodes de traitement telles qu'elles sont autorisées dans d'autres pays d'Europe, si l'effet de ces traitements est de rendre les vins brillants et parfaits en apparence sans porter atteinte à leur qualité.

Nous regrettons d'avoir à vous informer que si les envois de vins blancs louches continuaient à arriver de Bordeaux aux Etats-Unis, cela contribuera à gêner d'une manière appréciable l'importation de tels vins blancs de la Gironde.

Notre Association vous serait reconnaissante de porter la question devant les autorités compétentes de votre pays afin que l'état de choses que nous déplorons prenne fin le plus tôt possible.

Veuillez agréer, Monsieur, etc...

Signé : Herry Lourie,
Secrétaire exécutif.

« Depuis longtemps déjà, continue le Docteur Fagouet, la Compagnie Transatlantique, notamment, donne sur ses bâtiments la préférence aux vins d'Alsace qui passent dans l'esprit du vulgaire pour bénéficier d'une tolérance dûe au régime spécial de l'Alsace par analogie avec la loi d'outre-Rhin. »

L'étranger exige des vins parfaitement clairs. Si, après la mise en bouteille, le vin se trouble, l'acheteur accuse le vendeur de ne pas lui avoir fourni des vins convenablement traités. Le négociant exportateur se trouve dans l'obligation de reprendre et de rembourser la marchandise et tous les frais accessoires. Il doit à nouveau traiter le vin, et cela représente une perte considérable. C'est donc pour le commerce la cause d'un déficit important auquel s'ajoute une défaveur croissante de tous nos grands vins blancs. Il n'y aurait qu'un remède : un collage suffisant pour mettre le vin à l'abri de ces accidents.

CLARIFICATION ET COLLAGE USUELS DES VINS

A la fin de la fermentation, les levures, les lies, ainsi que les principes divers qui souillent le liquide, toutes les substances insolubilisées durant la fermentation tombent par leur propre poids à travers le liquide, entraînant avec elles les mucilages et les débris organiques qui troublent le vin.

Il se produit donc naturellement une première tentative de clarification. Mais elle est tout à fait insuffisante et, après un premier soutirage, on fait subir au vin une ou plusieurs des opérations que nous allons rapidement passer en revue:

I. — Moyens physiques.

1° *Filtration et ultra-filtration:*

Elles ont pour effet d'alléger le vin en l'épurant ; elles n'enlèvent que partie ou totalité des corps en suspension, et le plus souvent, il faut compléter le filtrage par un collage. C'est un bon procédé, mais outre qu'il n'enlève ni les sels ferreux, ni les sels cuivriques encore en solution, il fatigue le vin; « le liquide semble perdre de son agrément, de son moelleux » (1).

(1) Pacottet, *Vinification.*

2° *Réfrigération:*

Le traitement par le froid s'est révélé assez intéressant. Il débarrasse le vin de son excès de tartre. « Les cristaux, plus nombreux et plus gros, se soudent, formant des lamelles cristallines qui s'agglomèrent et balaient sur leur passage toutes les matières en suspension comme le fait une chûte de neige qui purge l'air de toutes ses poussières » (2).

D'autre part, nous avons déjà vu que le froid favorisait la casse ferrique, mais outre qu'il est extrêmement coûteux, ce procédé s'est montré dans bien des cas inopérant.

3° *Pasteurisation:*

La pasteurisation accélère, par la coagulation de certains mucilages, la formation des grumeaux dûs à l'action du tanin du vin sur les albumines qu'il renferme.

La chûte de ces grumeaux provoque un véritable collage en entraînant les matières en suspension. De plus, ce procédé est assez efficace en ce qui concerne les sels de cuivre. Mais la chaleur, au contraire, solubilise davantage les sels ferreux et on a même constaté un enrichissement en sels métalliques des vins pasteurisés lorsque l'opération et faite dans des appareils non émaillés à l'intérieur. Enfin, le chauffage maintenu 4 à 5 heures stérilise complètement le vin, ce qui diminuerait en grande partie la valeur nutritive de celui-ci qui, d'après certains auteurs, serait un véritable aliment vivant.

4° *Pulvérisation et clarification par entraînement:*

On a aussi essayé de clarifier les vins en ajoutant des matières insolubles à l'état très divisé et sous forme lamellaire, tels que kaolin, farine, sable, etc... Ces matières insolubles fixent à leur surface, soit par attraction molléculaire,

(2) Pacottet, *Vinification.*

soit par simple entraînement, les particules ténues, causes du louche et incapables d'auto-précipitation.

Les acides du vin paraissent n'avoir aucune action sur le silicate d'alumine hydraté naturel. Malheureusement, de même que le sable, il peut renfermer des sels de fer qui, dissous par les acides du vin, ne peuvent qu'augmenter les chances ultérieures de casse ferrique.

Quant aux farines, leur gluten fixe et entraîne dans les lies beaucoup de matières colorantes, et le vin se trouve partiellement décoloré. D'autre part, l'amidon peut se liquéfier en empois d'amidon.

II. — Procédés chimiques.

Pour qu'un collage soit bien fait et correctement appliqué, il faut, une fois l'opération terminée, qu'il ne reste dans le vin aucune des substances utilisées. Un bon collage doit enlever au vin les éléments qui le rendent trouble, mais ne doit rien y ajouter. C'est pour cette raison que les deux clarifiants suivants, à savoir le sang et le lait, bien que souvent employés dans de nombreuses régions vinicoles françaises, doivent être rejetés.

1° *Le sang:*

Soit le sang de bœuf, soit le sérum, soit encore la poudre de sang. On les verse directement dans le vin, puis on fouette. Ce procédé ne peut s'employer que pour les vins les plus grossiers devant être consommé très vite. En effet, par ce procédé, on introduit des substances putrescibles, aliment des ferments du vin, et même des micro-organismes dangereux.

2° *Le lait:*

La même remarque peut se faire en ce qui concerne le lait. Mais, de plus, lorsque le lait n'est pas écrémé, la crème surnage et le sucre (lactose) qui s'y trouve à la dose de 40 grammes pour mille, peut fermenter par la suite.

3° *La caséine:*

Il n'en est pas de même lorsqu'on emploie le principe actif du lait, la caséine qu'on est arrivé à extraire sans aucune altération. « Le collage de la caséine est susceptible de déferrer les vins de façon suffisante pour les prémunir contre la casse à condition, toutefois, d'oxygéner suffisamment le vin au préalable et de répartir rapidement la colle dans le liquide. Il convient de n'opérer que sur des volumes relativement restreints en raison des difficultés et d'injection rapide de la colle dans la masse du vin » (1). Nous venons de voir qu'une des conditions essentielles pour que ce collage réussisse est d'oxygéner au préalable le vin donc de transformer le fer ferreux en fer ferrique. Cette oxygénation représente un autre procédé de collage dont nous parlerons plus loin. De plus, la caséine est d'une préparation délicate, et même bien faite elle doit être employée aussitôt.

4° *Blanc d'œuf:*

Le blanc d'œuf est considéré comme le meilleur clarifiant des vins, à condition qu'il soit frais. Comme toutes les colles organiques, il a la propriété d'entraîner, en se coagulant, une petite quantité de fer. D'ailleurs, un vin bien collé est moins sensible à la casse, mais comme il s'agit d'une adsorption, la proportion de fer retenue par rapport à la quantité de colle, est faible. Il faudrait donc, pour déferrer un vin cassable, employer des doses de blancs d'œuf 5 ou

(1) Martin et Castaing, *Annales des Fals. et des Fraudes*, 1934, p. 347.

10 fois supérieures à celles utilisées habituellement. Outre que ce procédé serait très coûteux, l'emploi de telles quantités de blancs d'œuf, ne peut que nuire à la qualité du vin et diminuer notablement sa teneur en tanin.

5° *Colle de poisson:*

Elle est préparée avec la membrane interne de la vessie natatoire des esturgeons ou d'autres poissons. Elle est onéreuse et de préparation longue et minutieuse. En outre, elle exige, pour se conserver, l'adjonction d'un antiseptique tel que le bisulfite ou le gaz acide sulfureux.

6° *La gélatine:*

Elle se prépare avec les os, les cartilages, les tendons, les peaux des différents animaux. On distingue la colle d'os et la colle de peaux. Outre l'inconvénient des autres colles dont nous avons parlé à propos du blanc d'œuf, elle se conserve mal et le vieillissement l'altère. Elle exige aussi l'adjonction d'un antiseptique.

Tous ces procédés de collages agissent, en entraînant les particules en suspension ou en s'agglutinant à elles ; ils n'ont que peu ou pas d'action sur les substances en solution. Pour la plupart, ils n'arrivent à un résultat que sur des vins dont le trouble est déjà formé, excellents en eux-mêmes, ils ont peut-être une valeur « thérapeutique très grande, mais peu de valeur prophylactique »; de plus, il en faut une quantité telle que le collage dans ces conditions deviendrait un procédé ruineux.

Mais à côté de ces clarifiants usuels, et pour ainsi dire « omnibus », on a pensé prévenir les casses métalliques elles-mêmes et surtout les casses ferriques, en s'attaquant au principal coupable : le fer. Deux principes conducteurs s'offraient pour empêcher l'accident de se produire : augmenter le pouvoir dissolvant du vin à l'égard du fer, ou diminuer la teneur en fer du liquide.

Depuis longtemps déjà, on avait coutume d'ajouter de l'acide citrique au vin atteint de casse ferrique. Les œnologues démontrent, en effet, qu'il y a une relation entre l'aptitude à cette casse et l'acidité du vin envisagé. D'autre part, l'emploi de l'acide citrique met à profit son action dissolvante à l'égard des sels de fer (production de citrate ferrique soluble).

Toutefois, le reproche que l'on peut adresser à ce mode de traitement est que la dose légale de 50 grammes par hectolitre est souvent insuffisante pour être efficace. C'est, d'ailleurs, une véritable sophistication, et il peut ne pas être avantageux, au point de vue organoleptique d'augmenter l'acidité des vins. Enfin, cet acide est très facilement détruit par les différents micro-organismes, et son efficacité ne sera donc que temporaire.

OXYGENATION

Comme nous l'avons vu plus haut, la casse ferrique se produit lorsque, d'une façon intempestive, les sels ferreux contenus dans le vin, s'oxydent, passent à l'état ferrique et forment avec le tanin des tanates ferriques insolubles. Il est tout à fait naturel que l'on ait cherché à prévenir cet accident, en épuisant totalement le phénomène de casse ferrique dans un vin à traiter par une oxydation préalable ayant pour effet de précipiter le fer sous forme de tannates ferriques. On peut procéder par agitation à l'air libre, ou en faisant diffuser l'oxygène à travers une bougie Chamberland plongeant dans le liquide ; ensuite, le vin est clarifié par les procédés ordinaires.

Théoriquement, ce procédé paraît excellent, quoique le vin s'appauvrisse ainsi en matières tannoïdes qui lui sont précieuses. Pratiquement, l'oxydation ainsi conçue est insuffisante, et ne permet pas d'obtenir à elle seule un défer-

rage suffisant dans bien des cas; le rendement est médiocre, l'élimination lente. D'autre part, un reproche, qu'on peut d'ailleurs aussi bien adresser au procédé suivant qui en dérive est que l'opération est longue, coûteuse, exige des appareils compliqués, l'emploi de tubes d'oxygène, et si, à la rigueur, elle peut s'employer pour des vins de prix, il n'en est plus de même pour des vins de valeur faible.

D'autres auteurs utilisent la propriété qu'a le charbon de bois d'adsorber certains corps et, en particulier, l'hydrate ferreux. « De plus, écrit M. Malvezin, le promoteur de cette méthode, en employant comme adsorbant du charbon de bois ayant adsorbé de l'oxygène, nous avons constaté que l'hydrate ferreux se transforme en hydrate ferrique dans les pores même de l'adsorbant, observation qui est conforme à ce qu'a écrit Calvert : « Le charbon saturé d'oxygène « peut produire des oxydations. »

Cette propriété du charbon de bois de retenir plusieurs fois son volume en gaz accumulés, peut même être accentuée en augmentant artificiellement sa porosité. Avant qu'il soit carbonisé, on le traite à chaux par des solutions concentrées de chlorure de zinc : on obtient ainsi ce que l'on appelle le charbon activé.

L'efficacité de ce procédé n'est obtenue qu'avec des vins renfermant très peu de fer; d'autre part, le charbon perd assez vite une partie de son gaz, donc de son activité. Ce sont des procédés longs, coûteux, par ailleurs inefficaces, lorsque le fer n'est pas seul en cause. De plus, l'adjonction de charbon (il faut d'ailleurs se limiter assez vite) n'est pas sans danger pour le vin lui-même, la qualité s'en trouve affectée. Il jaunit légèrement, madérise, prend un goût fade; son bouquet se trouve parfois neutralisé. Enfin, l'apport d'oxygène lui-même n'est pas sans inconvénient. Il permet la pullulation des germes aérobies, comme le mycoderma acéti, et le vin tourne au vinaigre.

Aucun de ces procédés ne se trouve donc capable de prévenir les casses ferriques et cuivreuses d'une matière certaine, complète, durable, économique, pratique et sans modifier la saveur et la composition chimique du vin.

Nous allons maintenant examiner une méthode recommandée par les uns, bannie par les autres, et que nous allons essayer de juger en toute impartialité : le collage bleu.

Mais auparavant, il faut bien remarquer que dans tous ces procédés énumérés plus haut, les matières susceptibles d'altérer la limpidité du vin, sont entraînées par voie de combinaison chimique ou par simple adsorption physique à la faveur d'une matière étrangère introduite dans le liquide. Ex. : les albuminoïdes, colle de poisson, blancs d'œuf, de combinent avec les tannoïdes; le kaolin adsorbe divers éléments albuminoïdes et autres, d'où entraînement et flocculation.

Le collage bleu doit être, lui aussi, considéré comme un véritable collage, car c'est le sel insoluble, ferrocyanure de fer (ou de cuivre, ou de zinc, ou de manganèse), produit au dépens du ferrocyanure de potassium et des différents métaux en excès dans le vin, qui intervient comme matière collante et avec tous les effets correspondants.

LE COLLAGE BLEU

Historique

Bien que les origines du collage bleu soient assez obscures, il semble bien que nous devons les rechercher au début de ce siècle. M. Hugounenq ne nous dit-il pas, dans son article « Le collage bleu des vins »: « Voici bien des années que l'auteur de ces lignes a eu en main et analysé une poudre qui n'était autre qu'un mélange de ferrocyanure, de tanin et de caséine, tous ingrédients destinés à éliminer le fer et à clarifier les vins. C'était un produit de composition secrète; on n'y mentionnait pas la présence de ferrocyanure » (1).

D'ailleurs, le ferrocyanure était déjà employé en 1912 pour éliminer le fer et le cuivre, non du vin, mais de la crème de tartre, procédé qui avait été mis au point par le Docteur Carles.

Mais le premier qui employa en grand le collage du vin par le ferrocyanure de potassium, fut un Français qui, avant 1914, appliqua ce traitement sur une quantité assez importante d'hectolitres. M. Bonnard fut, en effet, le véritable initiateur de ce procédé en Algérie. En 1917, comme le rappelle M. Martini (2), l'Intendance Française passait d'importants marchés de vin grec et exigeait, bien entendu,

(1) Hugounenq, *Annales d'Hygiène*, juin 1936.

(2) Martini, *De l'emploi du Ferrocynanure de Potassium comme stabilisateur et clarificateur du vin.*

des vins loyaux, présentant une limpidité parfaite. Cette dernière condition était assez rare, et beaucoup de vins étaient atteints de casse ferrique. Un chimiste grec proposa à l'Intendance un moyen rapide et simple pour éclaircir et stabiliser les stocks de vins. Après avoir exposé son procédé et après démonstration, l'Intendance accepta que les vins fussent traités au sulfate de zinc et au ferrocyanure de potassium.

Mais les chimistes allemands s'emparèrent du principe de la méthode de Bonnard, et leurs travaux ont abouti, dès 1923, à un décret autorisant le traitement au ferrocyanure à la suite d'une série d'expériences ordonnées par le Ministre de l'Hygiène du Reich.

Sept pays producteurs de vins suivirent l'exemple du Reich, et le collage des vins par le ferrocyanure de potassium, est actuellement autorisé dans les pays suivants : Allemagne, Luxembourg, Tchéquo-Slovaquie, Autriche, Hongrie, Yougoslavie, Grèce. D'autres pays : Brésil, Russie, Maroc, Etats-Unis, sont hésitants et attendent la décision de la France.

Pendant ce temps, en France, nombreux furent aussi ceux qui firent de scrupuleux essais en laboratoire : MM. Chelle, Dubaquié, Couerbe, Sémichon, et bien d'autres encore publièrent d'importants travaux sur la méthode du Professeur Von der Heide, utilisée en Allemagne.

Malheureusement, ils trouvèrent de nombreux adversaires en France, et des négociants furent condamnés non pas parce que le procédé au ferrocyanure était défendu, mais parce qu'il n'était pas autorisé, car la loi était limitative. Et, en effet, la question du collage bleu est restée en suspens.

A la suite de la demande faite à M. le Ministre de l'Agriculture, par le Commerce des Vins, il fut demandé l'avis de l'Académie de Médecine et du Conseil Supérieur de l'Hygiène. L'Académie de Médecine nomma une Commission chargée d'étudier cet important problème. Une première réunion eut lieu, puis la Commission, à laquelle fut adjoint quatre nouveaux membres, se réunit à nouveau et proposa un avis favorable à l'emploi du ferrocyanure. Mais nous trouvons dans le *Bulletin de l'Académie de Médecine*, tome CXV, page 5, relatant la séance du 4 février 1936, qu'en séance publique, à la suite d'une vigoureuse intervention d'un chirurgien, M. le Professeur Marion, l'Académie de Médecine décida, fidèle à son principe de n'autoriser aucune adjonction quelconque aux produits alimentaires, de refuser l'avis favorable proposé par la Commission, au sein de laquelle siégeaient les hygiénistes et les chimistes de la Faculté de Paris.

La question, portée ensuite au Conseil Supérieur de l'Hygiène, y fut favorablement accueillie grâce à l'énergique exposé de M. le Professeur Leuret qui trouva des auxiliaires précieux dans la personne des ingénieurs des Eaux de la Ville de Paris, qui firent remarquer que les hypochlorites étaient, en somme, des toxiques et qu'on se trouvait dans la pénible nécessité de les incorporer comme produits de purification des eaux de boisson (addition définitive). La question en est là.

PRINCIPE ET APPLICATION PRATIQUE

DU PROCEDE VON DER HEIDE

Principe. — Le ferrocyanure de potassium, en présence d'un sel de fer, ferreux ou ferrique, se décompose et, à la fin de la réaction, nous nous trouvons en présence d'un ferrocyanure ferrique, ou bleu de Prusse, insoluble et d'un sel de potassium. D'une manière schématique, c'est ce qu'on peut représenter par l'équation :

$$4\ Cl^3\ Fe''' + 3\ (FeCy^6)\ K^4 = 12\ ClK + (FeCy^6)^3\ Fe^4$$

Dans le vin, le fer est surtout combiné à l'acide tartrique sous forme de tartrate de fer. Lorsque la réaction est terminée, il s'est produit du bitartrate du potassium ou crème de tartre qui se précipite, elle aussi, en grande partie. En présence d'un excès de sel ferrique, le ferrocyanure entre donc en totalité dans une combinaison insoluble. Il suffit la réaction terminée, de laisser décanter, de soutirer et de filtrer.

La même chose se produit pour les sels de cuivre et pour d'autres métaux qui, comme le zinc et le manganèse, peuvent se trouver en excès dans le vin. (1)

(1) Les sels de cuivre précipitent les solutions neutres ou acides de ferrocyanure de potassium en des dépôts bruns de ferrocyanure de cuivre :

$$2\ So4\ Cu + K4\ Fe\ (CN)6 = 2\ So4\ K2 + Cu2\ Fe\ (CN)6$$

Les solutions de sel de zinc précipitent les solutions de ferrocyanure de potassium en des dépôts blancs de ferrocyanure de zinc.

$$2\ So4\ Zn + K4\ Fe\ (CN)6 = 2\ So4\ K2 + Zn2\ Fe\ (CN)6$$

En fait, ces réactions constituent un véritable collage qui, par de multiples réaction chimiques et par attraction des matières non soumises à la réaction, réussit à enlever au vin traité toutes les impuretés qui auraient pu nuire à sa conservation. Et, en effet, la réaction est en réalité plus complexe ; nous produisons un nouveau corps, le bleu de Prusse, qui est un précipité colloïdal, et ce précipité ne se comporte par comme un précipité minéral; il s'ensuit qu'il faudra en tenir compte lorsqu'on voudra connaître la dose exacte de ferrocyanure de potassium nécessaire pour précipiter le fer se trouvant dans une quantité déterminée de vin.

C'est ce que démontre si bien M. le Professeur Chelle, dans son article de *L'Œnophile* de septembre-octobre 1927 (10 mai) : « Action du ferrocyanure de potassium sur les sels ferriques. »

« On sait que les sels ferriques donnent, en présence du ferrocyanure de potassium, du ferrocyanure ferrique ou bleu de Prusse $Fe^4\ Cy^{18}$.

« La réaction pouvant se présenter ainsi :

(1) $4X^2\ Fe''' + 3\ (FeCy^6)\ K^4 = 12\ XK + (FeCy^6)^3\ Fe'''^4$

d'où on déduit que 4 atomes de Fe''' (soit 224 grammes) exigent pour leur précipitation 3 mollécules de ferrocyanure : $FeCy^6\ K^4$, 3 H^2O, soit 1.2266 grammes.

« Par suite, 1 gramme de Fe''' exigera 1.226 : 224 = 5 gr. 65 de ferrocyanure. Nous avons préparé une solution ferrique contenant par litre 1 gramme de fer pesée sous forme de fil de clavecin, amenée sous forme ferrique par l'eau régale, le chlorure ferrique ainsi formé étant ensuite purifié, suivant les techniques classiques bien connues; puis une solution de ferrocyanure de potassium à 5 gr. 65 par litre.

« Ces deux solutions ont été étendues au dixième et avec elles, nous avons procédé aux expériences suivantes:

« A 10 cm³ de solution ferrique, nous avons successivement ajouté 10, 12, 14, 18, 20 centimètres cubes de solution ferrocyanurée. Après infiltration, le liquide a été partagé en 2 tubes; dans l'un, on a ajouté un excès de solution de fer; dans l'autre, du ferrocyanure. Voici ce que l'on a observé:

Solution Ferrique	Solution Ferro-cyanurée	Aspect des liquides après 48 heures.	Filtrat partagé en 2 tubes et additionné de	
			Solution Ferrique	Ferrocyanure de K
10 cc	10 cc	Dépôt bleu	0	bleu
10 cc	12 cc	»	0	bleuté
10 cc	14 cc	»	0	»
10 cc	16 cc	Liquide bleu sans dépôt (1)	très bleu	0
10 cc	18 cc	»	»	0
10 cc	20 cc	»	»	0

« Si la réaction s'était bien effectuée, suivant l'égalité précédente, le fer de 10 cc³ de solution ferrique aurait dû être insolubilisé par 10 cc. de solution ferrocyanurée. L'expérience nous a démontré que pour obtenir ce résultat il en fallait 15 cm³.

« Se formerait-il un mélange de bleu de Prusse $Fe^7\ Cy^{18}$ et de bleu solubles $Fe\ Cy^6\ Fe''\ K$:

$$(2)\ 10\ X^3\ Fe''' + 9\ Fe\ Cy^{6\ 4}$$

$$= 3\ XK + Fe^7\ Cy^{18} + 6\ (Fe\ Cy^6\ Fe''\ K).$$

« Dans ces conditions, 1 gramme de Fe''' exigerait 6 gr. 72 de ferrocyanure, ce qui dénote que, au lieu de 10 cm³ de solution ferrocyanurée à 0 gr. 565 par litre dans l'expérience précédente, il en faudrait 12 cm³.

Comme il nous a fallu 15 cm^3 de solution ferrocyanurée, il s'ensuit que la réaction est en réalité plus complexe, ne correspond à aucune des égalités (1) et (2) et paraît fonction des propriétés d'absorption bien connues que présentent les colloïdes tel que le ferrocyanure ferrique.

« *Conclusion.* — La précipitation totale du fer par le ferrocyanure ne pourra être obtenue qu'à la suite d'essais effectués directement sur le liquide à traiter par la méthode des solutions limites. »

Quoi qu'il en soit, et bien qu'il y ait certainement quelques points obscurs dans la théorie des réactions chimiques qui se produisent au sein du liquide, dûs à des questions d'ionisation, de valence du fer et des autres éléments du vin, personne n'a contesté jusqu'ici l'excellence de ce procédé et la valeur remarquable des résultats obtenus sur des vins ainsi traités.

Si on met à part la question toxicité, la seule objection que l'on ait faite au collage bleu, tout le monde, jusqu'à présent, s'est trouvé d'accord pour déclarer que les résultats du collage sont en tous points remarquables : on obtient un vin limpide et ne cassant plus.

Quelle est donc cette méthode Von der Heide employée en Allemagne et quelle en est l'application pratique ? La voici, telle que nous l'en avons extraite du *Wein und Rebe,* cahier 9, 1926, page 1 à 7 :

« Un procédé rapide pour la détermination de la quantité de ferrocyanure de potassium devant être ajoutée à un vin riche en fer, pour qu'il ne subisse plus la casse blanche.

« (Communication de la Station Œnologique Gelsenheim-sur-Rhein, par C. Von der Heide).

« Conformément au décret modifiant les dispositions de la loi sur les vins du 8 novembre 1923, la clarification du vin, au moyen de ferrocyanure de potassium chimiquement pur, est autorisée, à condition que la quantité de ce réactif soit calculée de façon à ce que le vin clarifié ne contienne en solution aucune combinaisons avec le ferrocyanure. Il est donc d'une importance pour chimiste consultant, de connaître un moyen qui lui permette de déterminer rapidement et avec certitude, la quantité nécessaire de ferrocyanure de potassium.

« Les méthodes utilisées jusqu'à présent, consistent, semble-t-il, à déterminer la teneur en fer, soit colorimétriquement dans le vin même, soit par dosage gravimétrique ou titrimétrique dans les cendres du vin.

« Les deux procédés sont de longue haleine et, en outre, ne donnent pas de valeurs exactes pour la quantité nécessaire en ferrocyanure et, ceci, pour les raisons suivantes:

« 1° D'après nos propres recherches, poursuivies depuis de longues années, tous les vins contiennent, semble-t-il, aujourd'hui, des petites doses de cuivre. Dans certains cas, on trouve, cependant, dans les vins, également du zinc, et même assez souvent, des quantités considérables. Si, dès lors, on embellit ces vins contenant du cuivre ou du zinc, avec du ferrocyanure de potassium, il se précipite en premier lieu des ferrocyanures de cuivre et de zinc qui sont plus difficilement solubles que les ferrocyanures de fer. En d'autres termes, une quantité de fer équivalente aux sels de cuivre te de zinc, n'est point précipitée et reste en solution dans le vin.

« Cette erreur est d'autant plus importante que le vin est plus chargé en cuivre, en zinc, ou encore en d'autres matières précipitables par le ferrocyanure de potassium (peut-être une protéine) et qui, dans les comparaisons colorimétriques ne sont pas décelées.

« 2° La détermination de la quantité de ferrocyanure de potassium par voie colorimétrique devien timpossible, lorsque plus de 10 à 15 grammes de K^4 Fe $(CN)^6$ sont nécessaires pour 100 litres de vin, car, dans ces conditions, les nuances bleues s'assombrissent tellement, que la différence entre deux échelons voisins n'est plus distincte. On est alors obligé de diluer convenablement le vin avant de procéder aux comparaisons colorimétriques.

« 3° Si on recherche la teneur en fer dans les cendres, une nouvelle difficulté apparaît : tout d'abord, on ne connaît pas le degré d'oxydation du fer contenu dans le vin. D'habitude, on admet, il est vrai, qu'il s'agit de fer trivalent, et on exprime la réaction entre le sel ferrique et le ferrocyanure de potassium comme suit :

$$4\ Fe + 3\ K^4\ Fe\ (CN)^6 = Fe^4\ (Fe\ (CN)^6)^3 + 12\ K.$$

« D'après nos essais, sur lesquels nous reviendrons dans une prochaine communication, le fer se trouve dans le vin, en règle générale, sous sa forme bivalente. En outre, le précipité se formant dans le vin pour traitement au ferrocyanure de potassium, renferme toujours du potassium. Par conséquent, la quantité nécessaire de ferrocyanure de potassium ne peut pas, non plus, être déterminée par ce procédé.

« Pour ces raisons, nous avons élaboré la méthode suivante, purement empirique, que nous pouvons très recommander (1).

« Les solutions ci-après sont nécessaires :

« 1° 0,50 de ferrocyanure de potassium sont introduits dns un petit ballon jaugé ; on emplit d'eau exactement jusqu'à 100 cm^3 et on fait dissoudre le sel. 1 cm^3 de cette solution répond donc à 5 mmg. de ferrocyanure de potassium. On utilise pour celà un échantillon de sel qui servira également, plus tard, pour l'embellissement en grand du vin, afin de se débarrasser de l'humidité que le sel pourrait contenir. La solution est conservée dans une bouteille brune et, en plus de celà, protégée de la lumière par une enveloppe épaisse (2). Il convient de surmonter la bouteille d'une burette graduée au 1/100 de cm^3 dans sa partie principale et d'une capacité de 2,5 cm^3.

« 2° Une solution de tanin à 0,2 % : 2 grammes de tanin pur sont dissous dans l'eau ; pour éviter la moisissure, on ajoute 120 cc. d'alcool à 90°, puis avec de leau on complète le volume à 1.000 cm^3.

(1) En principe, le procédé ne donne rien de nouveau, il est comparable par exemple, au procédé applicable à la détermination de l'acide sulfurique dans le vin. (Instruction officielle 11-17, examen préalable.)

(2) Il est bon de renouveler la solution toutes les quatre semaines.

« 3° Une solution de gélatine 0,2 %. 2 grammes de gélatine pure sont dissous dans environ 200 cc. d'eau à 25° à peu près en ajoutant 8 grammes d'acide tartrique et 120 cm^3 d'alcool à 90° on complète le volume à 1.000 cm^3.

« Il convient, également, de conserver les solutions 2 et 3 dans des récipients qui sont reliés à des barettes susceptibles de se remplir elles-mêmes et graduées au 1 10 de cc.

« L'examen est effectué de la façon suivante :

« I. — *Examen préalable :*

« On prend 5 tubes à essai, et au moyen d'une pipette jaugée, on verse 10 cm^3 de vin dans chacun. On ajoute ensuite :

« Au 1er tube, 0,1 cm^3 de solution de ferrocyanure de potassium;

« Au 2e tube, 0,3 cm^3 de solution de ferrocyanure de potassium;

« Au 3e tube, 0,5 cm^3 de solution de ferrocyanure de potassium;

« Au 4e tube, 0,7 cm^3 de solution de ferrocyanure de potassium;

« Au 5e tube, 0,9 cm^3 de solution de ferrocyanure de potassium;

« Ceci correspond à 5, 15, 25, 35, 45 grammes de K^4 Fe $(CN)^6$ pour 100 litres de vin.

« Puis on introduit, dans chaque tube, 1 cm^3 de solution tannique; on agite les tubes avec soin;; on verse 1 cm^3 de solution gélatineuse, et on agite de nouveau fortement.

« En général, la floculation se produit alors rapidement, de sorte qu'après 10 minutes, on peut filtrer. Le filtrat est partagé en deux portions.

« L'une est traitée par une goutte d'une solution de 5 grammes de Fe $(CN)^6$ K^4 et de 5 grammes de Fe $(CN)^6$ K^3 dans 100 cm^3 d'eau, ainsi que par 1 cm^3 d'acide chlorhydrique à 10 %.

« Si une coloration bleue ou verte apparaît, le vin contient encore du fer. Si la solution reste incolore, non seulement tout le fer est précipité, mais probablement il y a même exès de Fe $(CN)^6$ K^4. La deuxième portion est traitée par une goutte d'une solution saturée d'alun, de fer, ainsi que par 1 cm^3 d'Hcl à 10 %; s'il y a coloration bleue, le vin contient du ferrocyanure de potassium en excès. Si la solution reste inchangée, c'est que non seulement il n'y a pas de K^4 Fe $(CN)^6$ en excès dans le vin, mais vraisemblablement il contient même du fer non précipité.

« On observe mieux les tubes par le haut, afin de pouvoir bien distinguer, étant donné la couche plus épaisse de faibles variations de couleur. De cette façon, sont filtrés et examinés les 5 tubes.

« A titre d'exemple, admettons que dans le filtrat de l'échantillon 3, on ait encore trouvé du fer non précipité, cependant que dans celui de l'échantillon , il y ait déjà du ferrocyanure de potassium en excès. Puisque alors, on sait que pour 10 cm^3 de vin la quantité nécessaire à ajouter est comprise entre 0,5 et 0,7 cm^3 de solution de ferrocyanure de K, on procède à l'examen principal.

« On verse de nouveau dans 4 tubes à essai 10 cm^3 de vin dans chacun et on ajoute ensuite:

« Au 1er tube, 0,54 cm^3 de solution de ferrocyanure de potassium;

« Au 2^{e} tube, 0,58 cm^3 de solution de ferrocyanure de potassium;

« Au 3^{e} tube, 0,62 cm^3 de solution de ferrocyanure de potassium;

« Au 4e tube, 0,66 cm3 de solution de ferrocyanure de potassium;

« Ceci correspond à 27, 29, 31, 33 grammes de ferrocyanure de K pour 100 litres de vin.

« On procède ensuite comme il a été décrit plus haut. On constate de la sorte que la quantité de ferrocyanure de potassium nécessaire pour précipiter le fer, le cuivre, le zinc contenus dans le vin, est comprise entre 31 et 33 grammes et que, dès lors, elle est probablement égale à 32 grammes. Cette précision est tout à fait suffisante, car, à titre de précaution, pour éviter un embellissement excessifs, on se sert toujours de 3 à 5 grammes de ferrocyanure de moins qu'il n'est nécessaire pour la précipitation intégrale des métaux.

« En réalité, on utiliserait alors, en l'occurence, 28 grammes de ferrocyanure de potassium par 100 litre de vin. Pour éviter toute erreur, qui, dans l'emploi de si petites quantités sont fort possibles, on effectuera à présent l'examen supplémentire que voici :

« *II. — Examen supplémentaire:*

« Il sert :

« 1° A s'assurer que la quantité établie de ferrocyanure de potassium ne conduit pas à un embellissement excessif, et :

« 2° A établir les quantités de tanin et de gélatine juste nécessaires pour obtenir une floculation intégrale des précipités dans un laps de temps prévu.

« Puisqu'il faut établir ici la dose minima de gélatine et de tanin pouvant être recommandée à la pratique et puisqu'en général 2 grammes de tanin et autant de gélatine pour 100 litres de vin sont suffisants, on commence à em-

bellir avec des quantités concordantes des solutions préparées ci-dessus ; 2 gramme de tanin (ou de gélatine) pour 100 litres correspondent à 2 mmgs. pour 100 cm³. Puisque nos solutions sont de 0,2 %, 1 cm³ = 2 mmgr.

« On procède alors ainsi qu'il suit :

« On introduit dans un cylindre gradué, muni d'un bouchon, 100 cc. de vin; on verse la quantité trouvée de ferrocyanure de potassium (en l'occurence 28 gr. pour 100 litres, c'-à-dire 5,6 cm³ de la solution (1) pour 100 cm³) et après avoir bouché, on agite fortement. Puis on fait couler 1 cm³ de solution tannique, on remue soigneusement, on ajoute 1 cm³ de solution gélatineuse et on secoue de nouveau fortement. Au bout de 12 heures environ, la précipitation des flocons doit être complètement terminée. Si ce n'est pas le cas, on peut ajouter encore une fois 1 cm³ de tanin et de gélatine, etc... Il est mieux, cependant, de répéter l'expérience en utilisant, dès le début, 2 cm³ de solution tannique et 2 cm³ de solution gélatineuse.

« Si, enfin, le départ des flocons a eu lieu après 12 heures, on filtre et on examine le filtrat. Dans celui-ci on doit ne plus pouvoir constater la présence de ferrocyanure de potassium, tandis qu'une faible réction de fer doit se produire. L'exécution même de ce procédé est plus simple que sa description, surtout parce qu'on a acquis bientôt une certaine expérience pour juger si beaucoup ou peu de ferrocyanure de K est nécessaire.

(1) A l'aide de deux boules réservoirs inférieures d'une capacité précise de 2 cm³ et qui surmontent la burette graduée au 1/100 de cm3, on peut mesurer exactement d'un seul coup des quantités de ferrocyanure de K jusqu'à 6,5 cm³. Pour remplir la burette, le plus simple est de procéder par succion à l'ouverture A reliée à un court tuyau de caoutchouc, en ouvrant simultanément le robinet B. Le rôle de la troisième boule surmontant les deux autres, consiste à empêcher le passage du liquide dans le tuyau.

« Si on a acquis la conviction que le vin contient peu de fer, on n'utilisera pas 5, 15, 25, 35, 45 grammes pour 100 litres de vin, mais 2,5. 7, 7,5, 10 et 12,5 grammes. On ne filtrera pas non plus tous les échantillons, mais, tout d'abord, l'échantillon du milieu, afin d'être fixé s'il faut procéder à l'examen des échantillons précédents ou à celui des échantillons suivants pour trouver la quantité exacte.

« Le chimiste expérimenté peut, de la sorte, se passer de l'examen préalable; il n'effectuera, pour sa certitude personnelle, que l'examen supplémentaire... La Station Œnologique de Gelsenheim sur le Rhin joint, à chaque renseignement sur l'embellissement au ferrocyanure de potassium, le mode d'emploi suivant :

« *Instruction pour l'embellissement au ferrocyanure de potassium:*

« Il est indispensable d'observer strictement les relations existant entre les différentes quantités prescrites, c'est-à-dire quand il est indiqué, par exemple, que pour 100 litres de vin 10 grammes de ferrocyanure de potassium sont nécessaire, on ne peut, sous aucune condition, en utiliser 11 ou 12 grammes. Un dépassement des quantités prescrites de ferrocyanure de potassium peut conduire à ce que le vin ne réponde plus aux exigences de la loi sur les vins et à ce qu'il ne puisse plus, dès lors, être mis en circulation.

« La quantité indiquée de ferrocyanure de potassium doit donc être modifiée rationnellement, de façon à ce qu'elle réponde à la quantité entière du vin. Par exemple, quand il est indiqué que 100 litres de vin doivent être embellis avec 10 grammes de ferrocyanure de potassium,

et que la quantité entière du vin est égale à 960 litres, il faut peser exactement 10 × 9,6 = 96 grammes (et non 100 grammes) de ferrocyanure de potassium.

« La quantité pesée avec précision est dissoute dans un peu d'eau = 20°. L'eau chaude ne doit pas être utilisée pour la dissolution. 100 grammes de ferrocyanure de K se dissolvent facilement dans un demi-litre d'eau.

« La solution de ferrocyanure de potassium est mélangée dans un baquet avec du vin, puis versée dans la barrique. On doit s'en servir immédiatement après sa préparation, et on ne peut pas la laisser trop longtemps sans usage. Après l'addition du moyen d'embellissement le vin doit être soigneusement et, comme de coutume, remué dans la barrique à l'aide de la chaîne à brasser. Le brassage règlementaire est de la plus grande importance.

« Si l'on doit, en outre, embellir en même temps, avec d'autre moyen d'embellissement, il faut les ajouter maintenant sans tarder et de la façon connue. Dès que le vin s'est clarifié, ce qui se produit en général au bout de 8 à 10 jours, il faut séparer les matières d'embellissement et, dans ce but, il est indispensable de filtrer le vin pour supprimer les dernières traces de flocons d'embellissement. Le trouble lui-même, qui est fortement coloré en bleu, doit être jeté et on ne peut pas mélanger à des réserves de vin embelli devant servir ultérieurement à la distillation, on trouve tout autre emploi.

Enfin, il convient d'observer que la quantité indiquée de ferrocyanure de potassium se rapporte exclusivement au vin particulier qui fut envoyé pour être examiné et que cette quantité ne peut être appliquée à d'autres vins sans qu'un chimiste ne les ait préalablement étudiés. Il est recommandé de faire parvenir à la station, après avoir effectué l'embellissement et la filtration, un petit échantillon

(50 à 100 cm^3) pour un examen de contrôle, ce dernier est gratuit.

« A la suite de l'embellissement au ferrocyanure de potassium, le bois des barriques se colore d'une façon désagréable en vert ou en bleu. La matière colorante imprégnée dans le bois ne peut être enlevée par des acides. Par contre, le procédé suivant conduit vite au but :

« On introduit dans la barrique de l'eau bouillante (environ 50 litres pour une barrique de 600 litres), puis encore un demi-baquet d'eau dans laquelle on a dissous préalablement 1 kg. de soude (pierre de savon). La barrique est soigneusement secouée de la manière habituelle. Le trouble bleu est rapidement décomposé. Au bout de plusieurs heures, on rejette l'eau impure, on rince à nouveau avec de l'eau chaude, puis avec de l'eau froide. Enfin, on remplit la barrique d'eau et on l'abandonne ainsi pour quelques jours pour faire complètement disparaître la lessive pénétrée dans le bois. »

LE FERROCYANURE DE POTASSIUM

Chimie et Toxicologie

Le ferrocyanure de potassium servant pour le collage des vins doit être chimiquement pur, comme M. Von der Heide lui-même le recommande dans la description de sa méthode. Il a pour formule : $Fe(Cn)^6 K^4, 3 H^2O$.

Voici, d'après la « Norme des réactifs » édité par la Société Rhône-Poulenc, comment doit se présenter le ferrocyanure de potassium pour être à l'état pur:

Poids molléculaire	422,32.
Aspect	Cristaux jaunes inodores.
Solution aqueuse à 20 %	Complète.
Réaction	Neutre.
Ba	0.
So^4	Moins de 50 mmgr. par kg.
Cl	Moins de 200 mmgr. par kg.
$Fe(CN)^6 K^4, 3 H^2 O$ %	99 - 100 %. (1 cm^3 MnO^4K N/10 = 0 gr. 04223 $Fe(CN)^6 K^4, 3 H^2 O$).

On le prépare par calcination de débris d'animaux, cuir, corne, laine, peau.., en les soumettant à la distillation sèche avec de la limaille de fer aussi longtemps que se dégage du gaz ammoniac. La réaction suivante a lieu:

(1) $CO^3K^2 + 4 C + 2 N = 2 CNK + 3 CO.$

Le fer se combine sous forme de cyanure, et le soufre (renfermé aussi comme sulfate dans le carbonate potassique impur qu'on a utilisé) donne du sulfure de fer se combine comme suit avec le cyanure de potassium ci-dessus formé :

(2) $6\,CNK + SFe = SK^2 + Fe(CN)^6K^4$ (1)

On voit, par les réactions 1 et 2, la nécessité d'employer un ferrocyanure de potassium pur et le soin que l'on doit apporter à son application industrielle, car des petites quantités de cyanure de potassium qui se forment dans la réaction pourraient très bien être restées dans le sel à l'état d'impuretés.

Le ferrocyanure de potassium n'est pas un produit toxique. « Il se prescrivait autrefois à la dose de 0.5 à 1 gr. comme diurétique » (1).

Nous lisons, dans l'*Officine de Dorvault,* que « le Docteur Baud a proposé comme fébrifuge (1 à 2 gr.) sous le nom d'hydrocyanure de potasse, une combinaison, ou mieux un mélange de ferrocyanure de potassium et d'urée obtenu en mélangeant 100 grammes de prussiate jaune et 28 grammes d'urée, dissous séparément dans une quantité suffisante d'eau chaude, puis laisser refroidir et cristalliser. »

D'après l'*Index Merck* (page 291), à l'intérieur, il stimulerait le péristaltisme intestinal à la dose de 0 gr. 50 à 1 gr.

En parlant du bleu de Prusse, Brun déclare: « Ce produit que le commerce peut livrer aux officines dans un état de très grande pureté, n'est pas utilisé dans la thérapeutique française; mais en Allemagne et aux Etats-Unis, il passe pour plus efficace que la quinine contre les fièvres intermittentes. A la dose de 0 gr. 20 à 0 gr. 50, 2 ou 3 fois par

(1) Docteur Reuter, *Chimi-toxicologique,* page 448.

jour, pendant les accès fébriles, il est fréquemment prescrit. Il est employé de même comme astringent et à dose plus massive pouvant atteindre jusqu'à 30 grammes. Il a été employé comme antispasmodique dans l'hystérie, l'épilepsie et la chorée. »

Enfin, dans son *Traité de Pharmacologie,* Rabuteau écrit : « D'après Bouchardat, le prussiate jaune de potasse (ferrocyanure de potassium) possèderait à peu de chose près, les propriétés diurétiques du nitrate de potassium, on pourrait l'employer aux doses de 1 à 5 grammes pour 1 litre d'eau, dans le but d'activer l'excrétion urinaire.

« Des expériences que Massal et moi avons faites ensemble ont prouvé que les effets diurétiques de ferrocyanures alcalins avaient été exagérés comme ceux du nitre. Ainsi 4 grammes de ferrocyanure de potassium pris en une fois, n'ont produit aucun effet diurétique chez l'expérimentateur, et il en a été de même chez moi, après avoir ingéré 2 fois 4 grammes de ferrocyanure suivant la méthode que j'ai indiquée. Le ferrocyanure pris en une fois à la dose de 4 grammes, s'élimine en 36 heures environ. »

Si Rabuteau n'a pas hésité à ingérer deux fois 4 grammes de ferrocyanure, c'est qu'il ne pensait pas un instant que ce sel put être toxique; c'est d'ailleurs l'opinion d'un grand nombre de chimistes et en particulier de :

Baltazar (*Médecine légale,* p. 97) : « Les cyanures alcalins dont vénéneux; au contraire, les ferrocyanures et les ferricyanures stables, en présence de l'acide chlorhydrique du suc gastrique, ne sont pas toxiques. »

Chapuis (*Toxicologie,* p. 368) : « Le ferrocyanure et le ferricyanure ne sont pas toxiques. Le bleu de Prusse n'est pas un poison. »

Fonzès-Diacon (*Toxicologie*, p. 112): « Comme nous l'avons déjà dit, le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium à la condition d'être purs, passent pour être inoffensifs. »

Popper, dans le *Wiener Klinische Wochenschrift*, du 14 septembre 1934, décrit plusieurs observations d'intoxication par le ferrocyanure de potassium, mais il attribue les troubles observés aux impuretés de ce sel et non au sel lui-même.

Cependant, Lewin et Pouchet, dans leur traité *Toxicologie*, édité en 1933, sont d'un avis contraire : « Le ferrocyanure de potassium est-il administré simultanément avec un acide ou rencontrant beaucoup d'acide chlorhydrique dans l'estomac, devient toxique à cause de l'acide cyanhydrique qui se dégage alors et peut amener rapidement la mort. » Cette opinion est d'ailleurs battue en brèche par Schoofs dans son sommaire du cours de Chimie-toxicologique éditée en 1936. « L'opinion de Kobert, d'après laquelle le ferrocyanure de potassium $Fe\ (CN)^6\ K^4$, $3\ H^2O$ et le ferrocyanure de potassium $Fe\ (CN)^6\ K^3$ libèreraient l'acide cyanhydrique en présence de l'acide chlorhydrique du suc gastrique n'est plus admise. Ces sels sont stables et ne doivent pas être considérés comme toxiques, du moins lorsqu'ils sont purs. »

D'ailleurs, l'emploi du ferrocyanure de fer (bleu de Prusse) est autorisé en France dans l'alimentation. D'après l'arrêté ministériel en date du 29 juin 1912, les patissiers et les confiseurs ont le droit de s'en servir pour la coloration des sucreries, bonbons, pastillage, décors de pâtisserie, etc.

Depuis 1912, à la suite des travaux du Docteur Carles, la purification de la crème de tartre au bitartrate de potassium ($C^8\ H^5\ KO^2$) et la préparation de tous ses dérivés

est obtenue par la précipitation du fer et du cuivre, au moyen du ferrocyanure de potassium. Tous les dérivés ainsi obtenus ont une destination alimentaire ou pharmaceutique. L'acide tartrique est à la base de toutes les boissons artificielles (sirops, boissons rafraîchissantes, eau de Seltz).

Les sels de l'acide tartrique servent beaucoup en médecine dans la potion de Rivière, la limonade tartrique, le sirop tartrique, etc...

Dans le *Journal of American Medical Association*, 1934, Stieglitz, Knight, donnent une méthode pour étudier la fonction rénale qui consiste à injecter par voie intraveineuse 0 gr. 50 de ferrocyanure de sodium et à étudier son élimination dans l'urine. Dans de telles conditions, chez plus de cent individus normaux ou pathologiques, le ferrocyanure n'a jamais provoqué d'accidents.

Enfin, Emile Couerbe a voulu contrôler par lui-même dans une série d'expériences sur le lapin si réellement le ferrocyanure de potassium n'était pas toxique. Il s'est procuré du sel ayant différentes origines et a pratiqué des injections sous-cutanées dans la cuisse ou sous la peau du ventre des lapins.

Il a pris 32 lapins; il injecte au premier 0 gr. 25 de ferrocyanure par kilogramme de lapin; au second, 0 gr. 50, etc.., jusqu'à 35 grammes par kilogramme aux derniers. Voici ses conclusions :

1° Jusqu'à la dose de 10 grammes par kilogramme, les lapins (mâles ou femelles) ont paru garder leur état normal; à partir de cette dose, et bien qu'il n'y ait pas eu d'accident mortel brutal, un seul cas de mort après quelques jours, nous avons noté une modification de l'habitus normal, manque d'appétit, légère somnolence, etc....

2° Nous avons arrêté nos expériences à 35 grammes par kilogramme d'animal, car, par commodité, nous utilisions des solutions concentrées, les accidents locaux devenaient trop fréquents, mais la dose très élevée de 35 grammes par kilogramme d'animal prouve bien que le ferrocyanure de potassium pur n'est pas toxique pour le lapin. »

Ainsi, parmi tous les auteurs qui ont étudié la question, il y a unanimité : les ferrocyanures alcalins ne sont pas toxiques. Si, cependant, quelques-uns pouvaient en douter, objectant que nombre d'expériences ont été effectuées sur l'animal, nous répondrons qu'il ne faut pas oublier que le ferrocyanure de potassium a été utilisé en thérapeutique pendant de nombreuses années, sans qu'on ait signalé le moindre accident, et que Rabuteau a affirmé, de la façon la plus formelle, avoir absorbé en une fois 4 grammes de ferrocyanure de potassium sans avoir été incommodé.

Ces faits se passent de commentaires.

LES VINS TRAITES PAR LE FERROCYANURE DE POTASSIUM PEUVENT-ILS ETRE TOXIQUES ?

Vins correctement traités.

Nous avons vu plus haut que le ferrocyanure, par lui-même, n'est pas toxique ; nous pouvons en conclure que la simple addition de ferrocyanure à un vin ne peut suffire à le rendre toxique. Malheureusement, ce ferrocyanure de potassium a le tort d'avoir un nom dans lequel se trouve un mot qui fait peur : cyanure, acide cyanhydrique, poison violet, mort subite... Evidemment, l'acide cyanhydrique est un des poisons les plus foudroyants que l'on connaisse. Il est toxique à la dose de 1 centigramme et mortel à la dose de 5 centigrammes. D'autre part, il est un fait : à savoir que mis en présence d'un acide fort, le ferrocyanure donne parmi les produits de décomposition de l'acide prussique.

Les adversaires de l'emploi de ferrocyanure se servent de cet argument et affirment que le ferrocyanure, en présence des acides du vin, libère ce toxique.

Le Docteur Mario Salvarezza, de la Station vinicole d'Asti, soutient que dans les vins riches en acidité, le ferrocyanure de potassium est décomposé avec une grande facilité en libérant l'acide cyanhydrique. Celui-ci serait retenu par les aldéhydes (1).

(1) *Bulletin international du Vin*, déc. 1935.

Cette objection, nous la trouvons encore dans le *Bulletin international du Vin* de février 1934, page 135 : « Bien que fort peu toxique en soi, le ferrocyanure de potassium introduit dans un milieu complexe tel que le vin, peut, dans certaines conditions et en présence des acides organiques du vin, tel que l'acide tartrique, provoquer la formation d'acide cyanhydrique qui, lui, constitue un toxique violent. »

De son côté, le chimiste officiel Fischer, bien que partisan du collage bleu, déclare que « si, dans le cas d'une clarification anodine, il est bon d'être prudent, à plus forte raison faut-il l'être pour l'emploi du ferrocyanure de potassium. Les vins qui ont reçu une trop forte dose de ce sel ne se clarifient pas. Le sel en excès est décomposé par les acides du vin, et il se forme de l'acide cyanhydrique. Les doses d'acide cyanhydrique en dissolution ne peuvent pas être éliminées. »

La *Revue des Boissons*, de janvier 1936, donne l'opinion, sur le collage bleu, de M. Astruc, Directeur de la Station œnologique du Gard : « Oui, j'estime qu'en milieu acide, le ferrocyanure de potassium en persistance ou en excès dans le liquide, peut s'y dissocier ou se décomposer en engendrant plus ou moins d'acide cyanhydrique (prussique) libre ou de cyanure soluble, qui sont les poisons les plus violents que la chimie ait pu encore découvrir » (1).

Enfin, M. Von der Heide lui-même déclare que le ferrocyanure de potassium demeurant en excès dans le vin, donne naissance à des cyanures toxiques : « Le vin, dont l'embellissement par le ferrocyanure de potassium est poussé à l'excès, ne peut être mis en circulation comme vin, puisque, comme on le sait, l'excès de ferrocyanure de po-

(1) M. Astruc a, depuis, à la suite des travaux de M. le Professeur Chelle, fait connaître à ce dernier qu'il partageait ses opinions sur le traitement des vins par le ferrocyanure de potassium.

tassium (plus précisément l'acide ferrocyanhydrique) subit dans le vin, très rapidement, une décomposition avec élimination d'acide cyanhydrique. » Mais si M. Von der Heide affirme ces faits avec tant de franchise, c'est pour montrer la nécessité d'un traitement correctement appliqué et pour nous dire ensuite que le vin traité suivant sa méthode, ne contient plus de ferrocyanure.

Et, en effet, cette objection de savants très distingués dont le principe (à savoir que le ferrocyanure, en présence d'acide, dégage de l'acide cyanhydrique) est vrai, n'a plus aucune valeur du fait que, lorsque le traitement a été bien conduit, il ne reste plus trace de ferrocyanure, et cela il n'est même pas besoin de le démontrer, puisque, d'après le principe même de la méthode Von der Heide, on emploie, pour le traitement du vin, *la dose de ferrocyanure de potassium* ne laissant plus de réactif décelable *diminuée* de 4 grammes par hectolitre; il reste ainsi une marge assez grande de fer libre; cette marge de 4 grammes est précisément la quantité de fer que contenait le vin avant la pratique du greffage et l'emploi des engrais chimiques. Et, comme nous l'avons vu tout à l'heure, la méthode de dosage du ferrocyanure à employer n'est pas basée sur le dosage pondéral du fer dans le vin. Cette méthode conduisait, malgré sa précision et à cause de sa précision, à de lourdes erreurs. La méthode de Von der Heide est empirique, en concordance parfaite avec ce qui se passera dans le chai, et chaque essai peut, en quelque sorte, représenter *in vitro* ce qui se passera *in vivo*. En effet, on prend la quantité de réactif, diminuée de 4 grammes correspondant au dernier essai, ne réagissant plus aux sels de fer (donc ne contenant plus de ferrocyanure de potassium). Celui-ci peut ainsi être considéré comme un produit de collage analogue à la caséine ou à la colle de poisson, mais plus complet que celle-ci, produit uniquement de passage et se retrouvant intégralement dans les lies.

Mais bon nombre de savants ne s'en sont pas tenus à cette affirmation et ont voulu la contrôler par des faits et des expériences, et ils ont cherché, en particulier, s'il n'existait pas dans le vin, après un traitement correctement appliqué, quelques traces d'acide cyanhydrique ou de dérivés cyanés plus ou moins dissimulés dans des complexes.

Tout d'abord, le Professeur Martini de Plombière nous dit, dans son article sur *L'emploi du ferrocyanure de potassium comme stabilisateur et clarificateur des vins:*

« On a prétendu que les acides du vin pouvaient donner lieu à la formation d'acide cyanhydrique libre. Malgré de multiples essais en vue de rechercher la présence de l'acide cyanhydrique dans les vinaigres renfermant du ferrocyanure, je n'ai jamais pu mettre cette production en évidence. J'ai, par contre, constaté que lorsqu'il y avait excès de ferrocyanure, le vin prenait une teinte telle, qu'à elle seule, elle eut suffi à éloigner les consommateurs. »

A son tour, Emile Couerbe, dans son remarquable ouvrage *L'accident ferrique et le ferrocyanure de potassium en œnologie,* nous parle de ses expériences personnelles:

« Trouve-t-on de l'acide cyanhydrique dans les vins bien traités?

« Nous allons répondre à cette question par une série d'analyses.

« Nous avons eu à notre disposition plus de quatre cent cinquante échantillons de vins blancs, rouges, rosés, de différentes origines ; tous ces vins avaient été convenablement traités et ne présentaient plus l'accident du ferrage, aucun ne renfermait de ferrocyanure en excès, certains même renfermaient encore un peu de fer.

« Nous avons utilisé, pour la recherche de l'acide cyanhydrique, la réaction du papier picrosodé de Guignard.

« Voici notre façon d'opérer : on prend un litre environ du vin à étudier que l'on met dans un flacon bouché avec un bouchon de liège. Sous ce bouchon, on fixe, au moyen d'une épingle un papier picrosodé (préparé selon la technique de Guignard). Nous avons toujours opéré à une température variant entre 37° et 40°.

« Dans tous nos essais, nos recherches ont été négatives. L'expérience dura toujours 24 heures et, parfois, 48 heures; le papier picrosodé n'a amais changé de couleur. »

Enfin, en 1935, le Docteur Louis Chelle, Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux ; M. l'Abbé Dubaquié, Directeur de la Station œnologique et agronomique de Bordeaux, et M. Turbet, Ingénieur-Chimiste, licencié ès-sciences, entreprirent une longue série d'expériences, pleines de prudence, de logique et de rigueurs scientifiques, qu'ils publièrent ensuite dans le *Bulletin des Travaux de la Société de Pharmacie de Bordeaux,* 1935.

Parmi toutes les objections faites au collage bleu, ils ont choisi la principale et s'en sont tenus à elle : un vin traité dans des conditions considérées comme correctes, renferme-t-il des traces de ferrocyanure ou d'un radical cyané quelconque, provenant de la transformation du réactif, notamment de l'acide prussique, et, soumis aux réactions les plus variées, peut-il fournir les moindres traces de toxique.

Tout d'abord, comme il fallait une méthode de recherches et de dosages de CNH extrêmement sensible, les auteurs ont essayé d'en fixer une qui les satisfasse pleinemnt. Parmi les différents procédés déjà existants, celui au bleu de Prusse et celui à l'iodure d'argent ammoniacal, ont été seuls retenus.

Le premier est basé sur ce fait que les cyanures alcalins traités par les sels de fer bivalents sont transformés en ferrocyanures, et ces derniers, sous l'action des sels de fer Fe''', donnent le bleu de Prusse. Cette méthode a été perfectionnée par les auteurs eux-mêmes qui ont réussi à augmenter très notablement la sensibilité de la réaction.

La seconde est la méthode du Professeur Denigès, qui a montré que l'on pouvait doser les cyanures et l'acide cyanhydrique par l'azotate d'argent en se plaçant en milieu ammoniacal et en prenant l'iodure de potassium comme indicateur :

$$NO^3Ag + 2\,CyK = CyK\,CyAg + NO^3K.$$

Dans ces conditions, le moindre excès de NO^3 Ag ajouté agit sur l'indicateur pour donner brusquement IAg colloïdal qui rend le liquide louche.

Des essais comparatifs des deux méthodes ont été effectués sur de l'eau et sur de l'eau additionnée de doses communes de CNH, parallèlement sur des vins et sur des vins additionnés eux aussi de doses connues de CNH. Des causes d'erreurs dues à la composition même des vins ont été éliminée; en effet, ici, le problème était plus compliqué : il fallait isoler cet acide par distillation, mais bien que très volatil, l'acide cyanhydrique ne passe pas exactement dans les premières parties du distillat. C'est ainsi que si on opère sur 200 cm^3 de vin additionné de traces de CyH, il faut en distiller 100 cm^3 pour obtenir le résultat désiré.

Dans un tel volume, les traces d'acide cyanhydrique ne peuvent être décelées, il est trop dilué. Ils ont donc imaginé un appareil qui leur a permis de déplacer cet acide par un simple courant d'air et de le recueillir intégralement dans 5 cm^3 de véhicule.

Bref, après avoir retenu seulement la méthode au bleu de Prusse, ils ont pu retrouver ainsi, en opérant sur 200 cm^3

de vin jusqu'à un dixième de milligramme d'acide cyanhydrique par litre.

Voici en quelques mots le résumé de cette méthode:

1° Mettre dans un ballon muni d'un bon déflegmateur, 200 cm^3 de vin; acidifier avec 10 cm^3 de $SO^4 H^2$ au demi et distiller 100 cm^3 en les recueillant sur 5 cm^3 de lessive de soude au tiers;

2° Transvaser ce distillat dans le ballon de l'appareil à déplacement et l'acidifier avec 20 cm^3 de $SO^4 H^2$ au demi, mettre 5 cm^3 de KOH normal dans le tube capteur et faire passer le courant d'air pendant 3 heures;

3° Sur cette solution alcaline pratiquer la réaction au bleu de Prusse.

En possession de cette méthode extrêmement sensible, les auteurs sont passés aux expériences relatives au traitement des vins par le ferrocyanure de potassium. Ils prirent trois sortes de vin, du vin de Sauternes, de l'Entre-deux-Mers et du vin type Export. Tout d'abord, ils les traitèrent à la dose normale de ferrocyanure de potassium, c'est-à-dire, suivant la méthode Von der Heide à la dose de ferrocyanure ne laissant plus de réactif décelable, diminué de 4 grammes par hectolitre. Pour ne laisser place à aucune critique, chaque vin fut pris nature, additionné d'acide citrique à raison de 1 gr. 60 par litre, d'acide tartrique, à raison de 1 gr. 40 par litre, à l'abri de l'air, fortement aéré, et, enfin, après 48 heures, 15 jours et 45 jours de contact avec les lies bleues, de sorte que 45 échantillons furent examinés. La méthode de recherches indiquée ne décela aucune trace de ferrocyanure ou de radical cyané. Les auteurs se montrent formels: « Le traitement effectué dans les conditions de la pratique normale n'a laissé subsisté dans le vin aucun élément cyané décelable. » Et le Pro-

fesseur Chelle ajoute : « L'emploi du ferrocyanure de potassium à dose convenable ne saurait offrir aucun danger, puisqu'il est entièrement éliminé dans le composé insoluble qu'il forme et qu'on sépare par filtration.

« Son emploi n'offre aucun danger, puisqu'il ne laisse dans le vin aucune trace d'acide cyanhydrique même libérable à chaud.

Vins surtraités.

Ainsi nous devons nous rendre à l'évidence et adopter les conclusions de MM. Chelle, Dubaquié et Turbet. Mais les oposants peuvent nous rétorquer: « Si le ferrocyanure est employé aux doses voulues, il n'y a peut-être rien à craindre, mais s'il est employé avec excès, des inconvénients graves sont possibles. » Et, en effet, il faut envisager l'hypothèse d'un collage pratiqué d'une façon incorrecte.

Nous allons examiner deux cas :

1° Le vin, mal traité, reçoit, par défaut de technique ou par tout autre cause, de petites doses de ferrocyanure allant jusqu'au double de la dose normale : c'est le cas qui pourrait se rencontrer le plus fréquemment.

2° Le vin reçoit une dose de ferrocyanure de plus du double de la dose normale.

1° *Vin surtraité avec dose de ferrocyanure allant jusqu'au double de la dose normale :*

MM. Chelle, Dubaquié et Turbet, dans la deuxième partie de leur étude toxicologique sur le collage bleu, ont déjà fait un examen approfondi du premier cas. M. Chelle raconte lui-même comment lui et ses collaborateurs s'y sont pris pour mener à bien leurs recherches qui peuvent être citées comme un exemple de probité scientifique dans son

rapport qu'il fit à la Chambre Départementale d'Agriculture de la Gironde (1).

« Nous avions avec nous M. Dubaquié qui, après avoir demandé une expérimentation sans la défalcation des 4 grammes de ferrocyanure par hectolitre et avec des doses excessives d'acide citrique ou tartrique, 1 gr. 60 par litre, des séjours de 15 et 45 jours sur lies bleues à une température de 45°, c'est-à-dire un tas de facteurs ayant des chances de dégager de l'acide cyanhydrique, nous proposa d'autres essais. Il voulut qu'on fit varier la technique qui fit que la dose de ferrocyanure à utiliser, en opérant sur des vins aérés et non aérés, en centrifugeant ou en filtrant, en laissant les réactifs en présence 10 minutes ou 48 heures.

« C'est ainsi, par exemple, qu'un vin de Sauternes qui se traite normalement par la méthode Von der Heide, à 6 grammes de ferrocyanure par hectolitre, fut traité avec 9 et 11 grammes (près du double).

« Qui en ferait les examens sur des vins simplement décantés ou filtrés? Et encore toujours avec des vins tartriqués et citriqués et des séjours sur lies de 15 jours et plus?

« C'est M. Dubaquié qui prépara tous ces vins, et cette fois, les décantations et les filtrations ayant été très surveillées, nous avons toujours obtenu des résultats négatifs en ce qui concerne la présence d'acide cyanhydrique et, pourtant, les doses de ferrocyanure utilisées étaient bien supérieures à celles que l'on aurait employées par la méthode Von der Heide. »

D'ailleurs, les Allemands se sont eux-mêmes occupés du surtraitement, et voici ce qu'en dit le Ministère de la Santé publique : « La crainte exprimée de voir ajouter au vin ayant besoin d'être clarifié un excès de ferrocyanure ne

(1) *Compte rendu des travaux de la Chambre*, 2e semestre 1936.

paraît pas justifiée. Si, accidentellement, il y avait dans le vin traité un excès de ferrocyanure de potassium, un simple examen organoleptique le révèlerait (une goutte de perchlorure de fer dans une éprouvette du liquide à examiner).

« Admettons, par exemple, qu'on mette sur 1.000 litres de vins 10 grammes de plus que le maximum nécessaire, il pourrait peut-être se produire dans un litre de ce vin, dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire après une forte et longue élévation de température, au maximum 2 milligrammes d'acide cyanhydrique. Pour atteindre dans le vin la formation de la dose mortelle (environ 60 milligrammes), il faudrait, proportionnellement, des quantités de ferrocyanure beaucoup plus grandes. »

Et, en effet, si, par impossible, de l'acide cyanhydrique avait pu se former, ce serait en si petite quantité que la santé du consommateur n'en serait aucunement compromise. Sinon, qu'adviendrait-il des gens qui boivent un verre à liqueur de kirsch qui contient 0,25 milligrammes de CyH?

L'acide cyanhydrique provoque la mort à la dose de 5 centigrammes. Il commence à être toxique à 1 centigramme. Mais il existe, dans de multiples produits livrés à la consommation. Nous en absorbons assez souvent sans nous en douter, à bien faible dose, il est vrai. De nombreuses boissons alcooliques contiennent de l'acide cyanhydrique, tel que le Persicot, le Marasquin, le Kirsch; celui-ci, par exemple, contient 3 à 5 centigrammes de CyH par litre, et certains mauvais kirsch, fabriqués artificiellement avec de l'alcool et de l'eau de laurier-cerise, peuvent en contenir jusqu'à 20 centigrammes par litre. En effet, l'eau de laurier-cerise contient 1 gramme par litre de CyH. Et pourtant, on l'emploie en médecine et même en pâtisserie, pour parfumer certains gâteaux (goût d'amande amère).

En réalité, les végétaux fournissant de l'acide cyanhydrique sont assez nombreux. Il se forme par la combinaison de deux corps : amygdaline et émulsine se trouvant dans les noyaux de plusieurs fruits : amande amère surtout, pêche, abricot, cerise, pomme. De même, dans la graine de lin que l'on prend pour combattre la constipation, dans certains légumes exotiques : manioc, sorgho, haricot. Pour ces derniers, une règlementation spéciale concerne leur importation et, en France, une loi interdit la vente pour la consommation humaine des grains, des racines, des produits farineux pouvant libérer plus de 0 gr. 10 pour mille d'acide prussique. Pour l'alimentation des animaux, cette tolérance est portée à 0 gr. 20 pour mille (haricot de Birmanie).

Nous venons de voir que l'organisme humain tolère et que la loi admet ces traces d'acide cyanhydrique dans les aliments. Nous avons également vu que l'acide cyanhydrique, à l'inverse d'autres poisons comme la digitale, ne s'accumule pas, mais qu'il s'élimine très rapidement.

Nous savons maintenant, grâce aux travaux de Bougault et de Perrier, que le glucose peut être considéré comme l'antidote des cyanures et de l'acide cyanhydrique.

Or, dans le vin et dans le vin blanc en particulier, pour lequel l'autorisation du traitement ferrocyanuré est demandé, il existe de très importantes quantités de glucose. Si donc, par impossible, il y avait formation d'acide cyanhydrique au cours du traitement par le ferrocyanure de potassium, ce toxique serait complètement neutralisé en présence du glucose. Le fait a été vérifié *in vitro* à l'aide d'une série de dosages successifs.

En 1926, Saint-Rat constata que les vitesses de neutralisation de cyanure par le glucose pouvaient être, dans certaines conditions, très rapides. Violle montre à son tour, dans la même année, *in vivo*, par une série d'expériences

très bien conduites sur les lapins, que l'introduction d'une quantité suffisante dans l'organisme, soit par la voie intraveineuse, soit par la voie digestive, protège efficacement celui-ci contre l'action de l'acide cyanhydrique. Un lapin ayant reçu une solution de glucose à 10 % résiste facilement à un séjour prolongé dans une atmosphère contenant 2 grammes d'acide cyanhydrique par mètre cube. Or, le vin paraît être, grâce à la présence des sucres réducteurs qui s'y trouvent en plus ou moins grande quantité, un milieu idéal pour la neutralisation de l'acide cyanhydrique.

Partant de ces faits, Saint-Rat a même essayé d'expliquer l'échec de la tentative d'empoisonnement de Raspoutine, par le jeune prince Félix Youssoupof (1). Il en rappelle d'abord les circonstances : le 11 décembre 1916, Raspoutine accepte l'invitation du prince. Le complot a été minutieusement préparé. On a mélangé du cyanure de potassium à du vin de Porto, et des gâteaux ont été garnis avec de la crème rose cyanurée. Raspoutine boit successivement deux verres de ce vin, mange des gâteaux à la crème, sans que le poison manifeste son effet. Comment expliquer scientifiquement que le poison soit resté inactif?

Saint-Rat fit plusieurs essais avec du vin de Porto titrant 19° et contenant 85 grammes par litre de sucre réducteur exprimé en glucose.

A 250 centimètres cubes de ce vin, il ajoute 5 grammes de cyanure; d'heure en heure, la marche de la réaction est suivie par des titrages effectués sur des prises d'essai de 10 cm^3 chacune. Déjà, au bout de 35 minutes, 35 % de cyanure en dissolution est combiné et, après 2 h. 15, la quantité de cyanure transformée est de 70 %.

(1) Saint-Rat. Explication à une résistance surprenante à l'action toxique de l'acide cyanhydrique. *Presse Médicale*, 4 octobre 1926.

Or, entre le moment où le poison a été mélangé au vin et celui où Raspoutine l'a absorbé, il s'est écoulé 2 à 3 heures, temps largement suffisant pour que la combinaison se fasse entièrement.

« Il faut noter, ajoute Saint-Rat, que la dose de cyanure introduite dans le vin, était certainement bien inférieure à celle que nous avons mise en réaction dans l'expérience précédente. Une dose aussi forte (20 grammes par litre) eut donné au vin un goût désagréable et l'eut sans doute rendu imbuvable. » Et il termine : « Ces expériences dévoilent très nettement la raison pour laquelle le vin empoisonné a perdu sa toxicité. »

2° *Vin traité avec une dose de plus du double de la dose normale :*

Enfin, en vin mal traité par une dose trop forte de ferrocyanure se dénonce lui-même. Dans un vin contenant deux fois plus de ferrocyanure qu'il n'en fallait, on constate un dépôt bleu de $Fe\ Fe\ Cy^6\ FeK^2$ au fond de la bouteille après trois jours. Dans celui qui en contient deux fois trop, le dépôt s'observe au bout de 5 à 6 jours. Il prend une couleur verdâtre. De plus, dès qu'on voudrait le manipuler tant soit peu, le mélanger à d'autres vins, le mettre dans un récipient métallique ou tout simplement le couper d'un peu d'eau (la plupart des eaux sont plus ou moins ferrugineuses), le bleu de Prusse réapparaîtrait aussitôt, véritable signal d'alarme.

C'est ce qu'affirme la circulaire allemande dont nous avons cité le début plus haut et qui se termine ainsi :

« Il y a lieu de remarquer que les vins traités avec un pareil excès de ferrocyanure de potassium, frapperaient, en premier lieu, par leur goût étrange et seraient, par celà même, impropres à la vente... De plus, à l'Office de Santé

du Reich, on a observé et contrôlé, par des expériences approfondies, que le vin ainsi surtraité au ferrocyanure de potassium, ne resterait pas clair; il se troublera de nouveau après quelque temps, par suite de la décomposition de l'excès de ferrocyanure en dissolution qui produira des couleurs verdâtres, ainsi que des dépôts bleus.

« Par suite de ces constatations, l'attention des propriétaires sera attirée sur l'état anormal de ce vin, et en raison de ce goût étrange et du trouble consécutif, il y aura des raisons suffisantes pour empêcher la mise en vente de ces vins surtraités.

« Dans un vin auquel on avait ajouté intentionnellement 140 grammes de ferrocyanure de potassium par 1.000 litres, au lieu de 35 grammes nécessaires, traité, par conséquent, en excès, le service du Reich n'a trouvé à l'analyse, sur les vins portés à la température de 40° pendant 2 heures, que 1,3 milligrammes d'acide cyanhydrique par litre. »

Dans ces conditions, le surtraitement non toxique pour le consommateur, n'aurait d'inconvénient que pour le vendeur qui ne pourrait plus placer sa marchandise.

Expériences Physiologiques.

Mais avant d'affirmer d'une façon absolue l'innocuité du traitement des vins par le ferrocyanure de potassium, il était utile de passer des expériences *in vitro* à des études *in vivo*. En effet, si, au point de vue chimique, aucune discussion n'est plus possible, en est-il de même du point de vue de la Santé publique? Seules, des expériences physiologiques très précises pouvaient nous donner toute satisfaction à ce sujet.

C'est ainsi qu'à Lausanne, en 1935, lors des Congrès internationaux de la Vigne et du Vin et des Médecins amis du Vin, à la suite d'un entretien qui eut lieu entre M. Barthe, Député, Président de la Commission des Boissons à la Chambre; le Docteur Fagouet et M. Marcard, il fut décidé de rechercher si l'absorption du vin traité au ferrocyanure présentait un inconvénient pour la santé des individus.

Dès son retour à Bordeaux, le Docteur Fagouet en entretenait ses Maîtres et ses Confrères, et une Commission d'étude fut formée (1), qui détermina ainsi le protocole de ses expériences:

(1) Cette Commission comprenait : M. le Professeur Mauriac, Président, Doyen de la Faculté de Médecine de Bordeaux ; MM. les Professeurs Portmann et Chelle, Professeurs à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux; MM. Pesme et Berger, Médecins des Hôpitaux; M. le Docteur Servanti, Chef-Adjoint du Laboratoire de biologie de l'Hôpital St-André à Bordeaux ; M. Lévy, Interne des Hôpitaux ; M. l'Abbé Dubaquié, Docteur ès-sciences, Directeur de la Station Agronomique ; M. Turbet, Ingénieur-Chimiste, licencié ès-sciences ; M. Marcard, Président du Syndicat des ingénieurs-chimistes du Sud-Ouest ; M. le Docteur Fagouet, Rapporteur.

1° Une série de six personnes serait mise en observation dans une maison de santé, sous certaines garanties. Parmi ce nombre, deux seraient des personnes témoins. Elles seraient respectivement soumises à un régime alimentaire déterminé à l'absorption d'un même vin traité et non traité. Les membres de la Commission examineront ces personnes comme il leur conviendra, pourront les contrôler de jour et de nuit et publieront un rapport sur leurs observations. Convenue pour 3 semaines, l'expérience pourra être arrêtée ou prolongée suivant avis des membres de la Commission. Les originaux des observations seront déposés à la Faculté de Médecine de Bordeaux.

Après s'être entouré de garanties très sérieuses, le choix des sujets se porta sur six individus mâles, d'âge et de professions différentes, apparemment susceptibles d'une activité normale. La Commission décida qu'en sus du contrôle exercé par ses membres, le personnel et la Direction de la Maison de Santé, un gardien serait spécialement affecté à la surveillance des sujets en observation, qu'il ne devrait quitter ni de jour, ni de nuit.

Il a été pratiqué sur les sujets, avant, pendant et après l'expérience, tous les examens chimiques, recherches biologiques, analyses hématologiques et urinaires, de même que les examens spéciaux des yeux, du nez, de la gorge et du larynx.

Les trois vins suivants furent choisis, arrivant de la propriété Château Broustet 1934 (Barsac), Gabarnac 1934, Guillac 1934. En vue de les traiter au collage bleu, la dose de ferrocyanure de potassium nécessaire a été recherchée pour chacun d'eux par la méthode Von der Heide. Après dégarnissage de chacune des barriques de ces vins, les doses de ferrocyanure, fondues dans un peu d'eau froide, ont été introduites. Cette introduction a été immédiate-

ment suivie d'un fouettage. Chaque barrique a ensuite reçu 6 gr. 75 de tannin à l'alcool suivi d'un nouveau fouettage et 6 gr. 75 de gélatine alimentaire également suivie d'un dernier fouettage. Six bouteilles furent confiées pour analyse à M. le Professeur Chelle, qui ne trouva pas traces de produits cyanés.

Voici les conclusions de cette expérience :

« Les membres de la Commission ont constaté:

« Que tous les sujets en observation avaient reçu quotidiennement une ration alimentaire de 3.500 calories environ;

« Que deux d'entre eux avaient été soumis à l'absorption d'un litre 500 de vin non traité, tandis que les quatre autres avaient été soumis à l'absorption de la même quantité de vin traité.

« Les membres de la Commission ont procédé, sur les sujets en observation, à toutes explorations cliniques, à toutes recherches chimiques, à tous examens biologiques qu'ils ont jugé utiles.

« A aucun moment, les membres de la Commission n'ont constaté, chez les sujets en observation, tant témoins que traités, et durant leur séjour à la maison de santé, le plus minime trouble.

« Les chiffres des pulsations et de la température sont restés conformes à la normale, conformes également à ceux des sujets témoins.

« Les indications retirées des urines démontrent qu'aucun trouble n'a été décelable; ces indications sont en parfaite concordance avec le régime alimentaire absorbé.

« La formule hématologique met en évidence l'absence

de toute trace d'intoxication.

« Les examens des yeux se sont montrés négatifs; négatifs également les examens des oreilles, du nez et du larynx.

« La Commission a constaté, au contraire, l'excellent état physiologique des sujets et a pu se convaincre qu'en s'entourant des précautions dont elle s'est elle-même entourée, l'absorption de vin traité par le ferrocyanure de potassium ne présente pour l'homme aucun inconvénient » (1).

Ces expériences, remarquables d'ailleurs par la rigueur avec laquelle elles ont été menées, ne font que confirmer ce que nous savions déjà. Le laboratoire est en plein accord avec la clinique, et nous ne pouvions en douter. Les vins, traités au ferrocyanure de potassium, ne sont pas toxiques, et comment pourrait-il en être autrement, puisque l'Allemagne, depuis 11 ans, le Luxembourg, la Tchéco-Slovaquie, l'Autriche, la Hongrie, la Yougoslavie, la Grèce, qui ont l'expérience de plusieurs années, continuent d'employer ce procédé ? Les négociants allemands tiennent, tout comme ceux des autres pays, à leur réputation commerciale; ils tiennent aussi à la vie de leurs clients, et nous pouvons penser que le collage bleu n'a pas été autorisé par le Gouvernement du Reich sans qu'il se soit entouré de toutes les garanties possibles.

D'ailleurs, nous lisons cette affirmation dans l'*Eclair* du 15 avril 1930 publiant les réponses des Comités scientifiques nationaux à l'Office Internation du Vin :

« Le Gouvernement Allemand fait connaitre que depuis l'autorisation, par le décret du 8 décembre 1923, la pra-

(1) Rapport du Docteur Fagouet, présenté au Congrès d'œnologie, le 20 octobre 1935.

tique n'a relevé aucun incident, ni aucune raison de prohiber cet emploi (du ferrocyanure de potassium). Les mêmes constatations sont faites par l'Autriche qui a autorisé le traitement au ferrocyanure par une ordonnance du 12 mars 1928. »

Depuis cette date, le Gouvernement Allemand a encore étendu l'emploi du ferrocyanure de potassium aux moûts de raisins, ainsi qu'il résulte de cette lettre, signée de M. le Ministre de l'Intérieur du Reich, en réponse à une demande de renseignements qu'avait formulée le Docteur Fagouet:

(Traduction)

Berlin, den 23 Sept. 1936.

La clarification (fouettage) du vin à l'aide du ferrocyanure de potassium chimiquement pur est déjà autorisée depuis 1923 par l'ordonnance du 8 novembre 1923 modifiant les dispositions de la loi relative aux traitements du vin (« Reich Gesetz », feuillet I, page 1.084).

En ce qui concerne le but de son emploi, son exécution et ses avantages, la note ci-annexée donne tous renseignements. Il a été aussi traduit en français, dans le « Bulletin de l'Office International du Vin », Paris (voir 21e année, numéro de février 1929, pages 16 à 21). Malgré l'extansion générale de ce procédé de collage, aucun vin traité au ferrocyanure n'a donné lieu, que nous sachions, à des accidents nuisibles à la santé.

En considération de ce qui précède, l'emploi du ferrocyanure de potassium qui jusqu'ici n'avait été autorisé que pour les traitements du vin, a été également autorisé, après examen approfondi de la question par la Commission s'occupant des études relatives au vin par la 31e ordonnance de la loi sur le vin du 5 mai 1936 (« Reich Gesetzbuch I, page 443) pour le traitement des mouts de raisin et plus particulièrement aussi pour la consommation immédiate du mout appelé « mout de raisin doux ».

EXAMEN DE QUELQUES CRITIQUES

Le collage des vins par le ferrocyanure de potassium, bien qu'inoffensif, comme nous venons de le démontrer dans les chapitres précédents, n'a pas soulevé d'adhésion complète des milieux compétents. Un grand nombre de critiques ont été soulevées contre son emploi. Guidé uniquement par le souci de la vérité scientifique, nous ne voulons pas connaître les mobiles secrets qui ont poussé certains à accumuler les embûches et les critiques qui eurent pour résultat de porter la question du collage bleu devant l'Académie de Médecine et le Conseil Supérieur d'Hygiène, sans qu'aucune solution ait été encore envisagée.

« L'adjonction de ferrocyanure de potassium nous dit-on, tout d'abord stérilise le vin. Or, un vin ne vaut vraiment que par le travail qu'il subit à la longue et tel vin qui, dix ou quinze ans après sera vraiment de tout premier ordre au point de vue de sa qualité, n'est en somme qu'un vin assez médiocre dans ses premières années. Si l'on transforme cette substance vivante qu'est le vin en une substance morte, il me semble qu'on arrêtera la transformation en question et que l'on supprimera l'amélioration qui résulte du vieillissement du vin. Je vois donc un très grave danger pour la qualité des vins dans la stérilisation qu'on leur fera subir et par l'arrêt dans leur évolution ». (1)

(1) Marion, *Bulletin de l'Académie de Médecine*, séance du 4 février 1936.

Tout d'abord, le collage bleu ne stérilise pas le vin, il agit exactement comme les colles habituelles en entraînant au fond toutes les particules, débris organiques ou micro-organismes qui peuvent troubler un vin. On l'introduit de façon telle qu'il puisse simplement atteindre les sels métalliques en excès (franchise de 4 gr.) en formant avec eux un ferrocyanure ferrique qui précipite et entraîne avec lui par absorption les gros éléments figurés en suspension dans le vin.

On ne peut pas en dire autant du chauffage qui a été proposé par les adversaires même du collage bleu. La pasteurisation des vins, comme nous l'avons montré en parlant des clarifiants usuels, est une véritable stérilisation. De même les procédés de clarification par le froid, dont, dernièrement, il s'est formé une Société ayant pour titre S.A.F., c'est-à-dire Stérilisation par Froid.

Mais même si l'emploi du ferrocyanure de potassium stérilisait réellement le vin, où serait le malheur, une fois la fermentation terminée, le vin ne devrait contenir aucun organisme vivant, « un vin contenant encore les germes ou des résidus actifs de la vie, n'est jamais un vin fini ni définitif, mais un vin en péril. » (1)

Quant au vieillissement, nous savons depuis Pasteur qu'il n'est dû ni a des micro-organismes, ni à rien qui soit vivant, ce sont des réactions chimiques complexes dépendant d'un grand nombre de facteurs, mais dans aucun cas il semble qu'on puisse assimiler le vin à un être doué de vie : « Le vin vivant peut être une notion très séduisante. Ce n'est en réalité qu'une légende ». (1)

D'autres auteurs se basant sur ce fait que l'emploi du ferrocyanure aboutissait à l'élimination du fer et d'autres métaux, lui reproche de diminuer la valeur alimentaire du

(1) Leuret, *Le collage bleu des vins.*

vin ainsi traité. Mais c'est condamner en fait tous les collages et même ceux utilisés depuis l'Antiquité comme le blanc d'œuf. C'est laisser au vin toutes ses impuretés et toutes les substances qui, dans un temps plus ou moins court, lui enlèveront toute sa limpidité et le rendront inconsommable. Lormand, dans son rapport au Conseil Supérieur d'Hygiène (2) ne nous dit-il pas : « l'élimination aussi complète des métaux dans les produits alimentaires peut être dangereuse; les travaux de M. Gabriel Bertrand ont montré le rôle joué par les métaux se trouvant en petites quantités dans les aliments et s'il fallait employer successivement les réactifs chimiques pour éliminer tous les métaux contenus dans le vin, celui-ci ne mériterait vraiment plus ce nom ». C'est mal connaître la question. Il ne s'agit pas d'enlever « *tous les métaux contenus dans le vin* », mais « *l'excès de métaux* », surtout du fer et du cuivre, qui seraient nuisibles pour sa conservation. Comme nous l'avons montré au début, cet excès est beaucoup plus important de nos jours qu'autrefois : par l'emploi du ferrocyanure de potassium on ramène la quantité de fer en excès à un taux normal (à peu près 4 mmgrs par litre) et qui ne peut plus nuire à la limpidité du vin. D'ailleurs en se conformant à la technique de M. Von der Heide, exposée plus haut, et d'après son principe même, on est toujours assuré de laisser la marge utile de fer dans le vin.

Quant à l'influence du ferrocyanure de potassium sur la précipitation des vitamines du vin, son importance ne nous a pas échappée. De nombreux travaux ont été faits sur cette question, notamment par le Professeur Baglioni, Directeur de l'Institut Royal de Physiologie de Rome, par Mme Raudoin et, à Bordeaux même, par MM. Dangoumeau et Marcard. De l'examen de ces travaux, il nous a paru que le problème des vitamines du vin, avec ou sans traitement au

(2) Lormand, « Rapport au Conseil Supérieur d'Hygiène ». Séance du 2 février 1936.

ferrocyanure de potassium, était surtout un problème quantitatif.

N'ayant connu que des travaux traitant de la présence des vitamines et non point de leur quantité, nous n'avons pu nous faire une opinion et souhaitons qu'une étude spéciale soit entreprise sur ce nouveau chapitre de l'œnologie.

Au cours d'une discussion à l'Académie de Médecine où se sont affrontés partisans et adversaires du collage bleu, à la suite des conclusions favorables de son rapporteur, M. le Professeur Tanon, celle-ci substituait à ces conclusions un vœu de principe par lequel elle déclarait continuer à s'opposer « à l'addition de toute substance, même inoffensive, étrangère à la composition naturelle des aliments ».

On pourrait tout d'abord s'insurger contre le mot « addition » en ce qui concerne l'emploi du ferrocyanure de potassium en œnologie. En effet, ce n'est pas une addition, comme par exemple l'emploi de l'acide citrique dont l'usage est autorisé pour acidifier les vins et permettre ainsi une meilleure solubilisation des métaux et empêcher la casse ; le ferrocyanure n'est qu'un agent de passage, il ne s'incorpore pas au vin. Comme le dit le docteur Fagouet dans son article « au sujet du collage bleu », « l'Académie a toujours fait une distinction entre les produits qui s'incorporent définitivement à la substance alimentaire et ceux qui ne servent qu'à la préparation ou à l'obtention de cette substance. S'il n'en avait pas été ainsi, le sucre qui nécessite pour sa préparation de l'acide sulfurique, les huiles, etc... la grande majorité des produits comestibles seraient proscrits. L'Académie a bien fait la distinction, même pour le ferrocyanure, puisque c'est là la base de la fabrication des tartrates... Pourquoi, dans le cas précis du vin, faire une confusion ? Le ferrocyanure est même l'un des rares pro-

duits qui ne fasse que passer étant donné que les produits secondaires qui en dérivent sédimentent, la réaction du ferrocyanure avec le fer étant totale ».

Pourquoi, comme l'a fait si judicieusement et si véhémentement remarquer M. le Professeur Jean-Louis Faure, l'Académie de Médecine n'interdirait-elle pas dorénavant à la ménagère, au nom de ce principe, de mettre du sucre dans sa confiture ou du sel dans sa soupe...

Et d'ailleurs, pour louable qu'il soit en lui-même, ce principe, strictement appliqué, aurait les plus étranges conséquences, comme le fait remarquer M. le Professeur Leuret dans sa communication au Conseil Supérieur d'Hygiène : « Il ne tendrait à rien moins, par exemple, qu'à interdire la javellisation des eaux de consommation.

Nul n'ignore que les vins de Bourgogne comportent l'addition de sucre : la chaptalisation. Celle-ci n'est-elle pas en fait une véritable sophistication puisqu'elle est l'addition définitive et non transitoire au jus de raisin d'un produit qui lui est étranger ?

On prétend encore qu'on peut très bien arriver à prévenir ou à guérir la casse ferrique des vins blancs ou rouges par les moyens dont l'œnologie dispose déjà, sans avoir recours au ferrocyanure de potassium. Il n'en est rien, nous avons montré plus haut la diversité de ces moyens pour arriver à une conclusion : aucun d'eux n'était capable d'empêcher les divers accidents du vin, ou s'ils l'étaient, et bien qu'imparfaitement, c'était au détriment du vin lui-même. D'ailleurs, les commerçants reconnaissent si bien que le collage bleu leur permettra d'avoir des vins limpides, qu'ils ne cessent d'en réclamer l'adoption par l'entremise de leurs Syndicats et Offices divers : Chambres de Commerce et d'Agriculture, Fédérations de Coopératives, Confédération des Vignerons, Syndicat National des Vins et Spiritueux, etc...

Quant aux mesures prophylactiques, pour éviter l'apport de métaux dans le vin, il est évident qu'elles sont utiles, mais notoirement insuffisantes comme le prouve l'exemple d'un grand cru de réputation mondiale. « Tout le matériel viti-vinicole (fouleuse, presse, récipients) y a été refait en bois, la récolte 1931, mise en bouteille au château, malgré ces précautions, n'a pas été exempte de la casse ferrique. »

Enfin, M. le Professeur Tanon, dans son rapport à l'Académie de Médecine, indique que les inconvénients résultant de l'addition de certaines substances étrangères introduites en très minimes quantités et d'une façon continue dans l'organisme humain, ne se révèle parfois qu'au bout d'un temps assez long. Mais il ne faut pas perdre de vue que dans le cas qui nous occupe : 1° il n'y a pas de substances étrangères introduites, même en minime quantité, dans l'organisme, puisqu'il a été suffisamment démontré qu'il ne restait dans le vin aucun produit cyané ni quoi que ce soit dérivé du ferrocyanure de potassium; 2° Même si, par impossible il en restait, le ferrocyanure de potassium n'est pas toxique comme nous l'avons vu plus haut; 3° Et même le serait-il, ce qui est faux, il résulte des expériences entreprises par Rabuteau et récemment par Stieglitz et Knight, que le ferrocyanure absorbé ou injecté s'élimine très rapidement par les urines, sans laisser de traces.

De plus, comme l'observe M. le docteur Fagouet dans son article « au sujet du collage bleu » : « Il est incontestable que des traitements clandestins sont effectués en France, et qu'il y a longtemps qu'il en est ainsi, que le vin ainsi traité est consommé et, à notre connaissance, à ce jour, aucun accident n'a été signalé. Quelques 600.000 hectolitres de vins étrangers traités sont importés et consommés chaque année en France, toujours sans qu'il ait été fait mention d'accidents ».

Enfin, depuis une quinzaine d'années l'Allemagne permet l'emploi du ferrocyanure de potassium et aucun accident n'a été signalé.

Il y a quelques années le bruit fut répandu qu'un cas de mort aurait été signàlé en Suisse à la suite de la consommation de vin traité au ferrocyanure de potassium. L'observation en aurait été soi-disant faite et publiée par le docteur Rœttgen; celui-ci consulté par M. Grenouilleau sur cet accident lui fit connaître qu'il n'avait jamais été question dans ces écrits « de malheurs survenus en Suisse ou n'importe où ailleurs soi-disant à la suite d'absorption de vin collé au ferrocyanure de potassium. »

D'autre part, le docteur Fagouet lors d'un passage à Lausanne, s'entretenant avec M. le Docteur Faës, Directeur de la Station Fédérale d'Essais Viticoles Suisse, des prétendus accidents dus à l'absorption de vins traités par le ferrocyanure de potassium, fit de minutieuses recherches dans le fichier de la Station Viticole Fédérale.

Or, ni lui-même, ni M. le Docteur Faës ne trouvèrent aucun texte ayant eu trait à ces soi-disant accidents. M. le Docteur Faës ajouta même n'en avoir jamais entendu parler.

Dans ces conditions nous sommes fondés à croire que les accidents n'ont jamais existé.

CONCLUSIONS

1° L'œnologie étant une science, il est tout-à-fait légitime qu'elle se maintienne au niveau des autres sciences en progrès constant.

2° Les divers procédés de collage employés jusqu'à ce jour se sont montrés notoirement insuffisants pour prévenir les accidents dûs à la présence dans le vin du fer et du cuivre, métaux qui, aujourd'hui s'y trouvent en plus grande quantité qu'autrefois.

3° Le traitement par le ferrocyanure de potassium n'incorpore au vin aucun produit étranger, il ne donne pas lieu à la formation de produits toxiques.

4° Pour donner toute garantie au cas où subsisterait un doute qui ne peut être dû qu'au nom du produit lui-même, l'opération devrait être dirigée par un technicien selon des règles biens définies.

5° Nous ne nous expliquons pas pour quelles raisons le ferrocyanure de potassium a été autorisé en pâtisserie (Arrêté ministériel du 29 juin 1912) où il constitue une addition définitive alors que son emploi est toujours refusé pour le traitement du vin où il n'est qu'un produit de passage.

6° D'après les textes que nous avons indiqués au cours de notre travail, nous ne comprenons pas davantage pourquoi le ferrocyanure a pu être employé autrefois pour le traitement des vins sans absolument aucun inconvénient d'ordre administratif. (Hugounenq, *Annales d'Hygiène*, Juin 1936.)

7° La meilleure preuve que nous puissions donner de l'innocuité du procédé nous la trouvons dans l'achat de vin grec fait par l'Intendance Militaire Française en 1917. L'Intendance ayant acquis un lot de vin qu'elle jugea trop riche en fer, demanda qu'il soit déferrisé et accepta la déferrisation par le ferrocyanure, suivant la proposition qui lui était faite (Martini, L'emploi du ferrocyanure des vins comme stabilisateur et clarificateur des vins). Nous n'avons trouvé aucune trace d'accident ou d'incident consécutif à la consommation de ce vin.

SERMENT

En présence des maîtres de cette école, de mes condisciples, je promets et je jure d'être fidèle aux lois de l'honneur et de la probité dans l'exercice de la médecine.

Je donnerai mes soins à l'indigent et n'exigerai jamais un salaire au-dessus de mon travail. Admis dans l'intérieur des maisons, mes yeux ne verront pas ce qui s'y passe ; ma langue taira les secrets qui me seront confiés, et mon état ne servira pas à corrompre les mœurs, ni à favoriser le crime.

Reconnaissant envers mes maîtres, je tiendrai leurs enfants et ceux de mes confrères pour des frères, et s'ils devaient apprendre la médecine ou recourir à mes soins, je les instruirai et les soignerai sans salaire ni engagement.

Si je remplis ce serment sans l'enfreindre, qu'il me soit donné de jouir heureusement de la vie et de ma profession, honoré à jamais parmi les hommes; si je le viole et que je me parjure, puissé-je avoir un sort contraire.

Vu :
Le Doyen,
M. MAURIAC

Vu, bon à imprimer :
Le Président,
LEURET

Vu et permis d'imprimer
Le Recteur de l'Académie,
A. TERRACHER.

BIBLIOGRAPHIE

Astruc. — Au sujet de la déferrisation des vins par le ferrocyanure de potassium.

Baglioni. — Les vitamines et le vin. Rapport présenté au premier Congrès du Comité Médical International pour la propagande du vin. Lausanne, 1935.

Balthazar. — Médecine légale.

Barillot. — Chimie légale.

Barthe. — A propos de l'emploi du ferrocyanure de K pour la vinification. (*Bull. de l'Acad. de Méd.*, p. 159, 21-1-36.)

Blarez. — Traité de Chimie.

Bonnard. — Etudes sur le fer dans le vin. Bounnier, Alger, 1927.

Bosselman. — Ueber die Schönung des Weines mit Ferrocyankalium (*Zeitsch. f. untersuch. d. Nahsrungs u. Genus mittel*, Berlin 1924, 47, 209-214).

Bouis. — Traité élémentaire de chimie légale.

Brun. — Industrie des cyanures.

Bulletin de l'Académie de Médecine :

N° 34, 1935, p. 332 et 333.
N° 42, 1935, p. 841.
N° 1, 1936, p. 3.
N° 3, 1936, p. 159.

Casale (L.). — La cassa ferrica del vino. I composti ferrici chi possono esistere nel vino. *Annali di Chimica Applicata*, 1934.

Chapuis. — Toxicologie.

Chelle, Dubaquié, Turbet. — Etude Toxicologique sur le collage bleu. *Bull. Trav. Soc. Pharmacie,* Bx, 1935.

Chelle. — Contribution à la toxicologie de l'acide cyanhydrique, Bordeaux, Gounouilhou, éd. 1919.

— Le ferrocyanure de potassium et la déferrisation des vins ou point de vue hygiénique. *Bull. des Trav. Soc. Pharmacie,* Bordeaux, t. III, 1927.

— Rapport à la Chambre d'Agriculture de la Gironde, II[e] Semestre 1936.

Couerbe. — L'Accident ferrique et le ferrocyanure de potassium en œnologie.

Dubaquié (J.). — Sur les éléments chimiques de la casse blanche. *Soc. Sc. Phys.,* Bordeaux, 1932.

Dorvault. — L'officine.

Douin. — Toxicologie.

Fagouet (J.). — Au sujet du collage bleu. Rapp. au II[e] Congrès des Médecins Amis des Vins de France.

— Rapport au III[e] Congrès des Médecins Amis des Vins de France, sept. 36.

— Recherches sur le résultat de l'absorption des vins traités par le ferrocyanure de potassium. Congrès d'Œnologie 1935.

Ferré. — Les casses. *L'Œnophile,* Nov. 1923.

— Dosage des sels ferreux et ferriques dans les vins blancs. *Ann. de fals. et des fraudes,* p. 28, 1933.

Ferré et Michel. — Contribution à l'étude du mécanisme chimique de la casse blanche. *Ann. des fals. et des fraudes,* p. 197, 1934.

Fonzes-Diacon. — Toxicologie.

Hugounenq (L.). — Le collage bleu des vins. *Ann. d'Hygiène,* Juin 1936.

— Traité des poisons.

Gacon (R.). — Du collage des vins par les clarifiants usuels et par le ferrocyanure de potassium. (Thèse de Paris, 1936.)

Gayon et Millardet. — Le cuivre dans la récolte des vignes soumises à divers procédés de traitement du mildew par les composés cuivreux. *Notes à l'Académie des Sciences*, 1886.

Grenouilleau. — Rapport sur le traitement des vins blancs. Assemblée Générale de la Fédération du Commerce des Vins et Spiritueux, 17 septembre 1934.

Guignard. — Le haricot à acide cyanhydrique. *Revue de viticulture*, Paris, 1906.

Kohn-Abrest. — Traité de Toxicologie.

Laborde. - Sur la clarification et la limpidité des vins blancs. (*Revue de viticulture*, 1904.)

Leuret. - Le collage bleu des vins. (*Revue de microbiologie appliquée*, Mars-Avril 1936.)

Lherme et Baillot d'Estivaux. — Le louchissement des vins blancs en bouteille.

Lormand. — Rapport au Conseil Supérieur d'Hygiène. Séance du 2 février 1936.

Malvezin (Ph.). — Le Vin.

Malvezin (Ph.) et Essner (Ch.). — Caractérisation de la casse ferrique des vins. (*Ann. des falsu et des fraudes*, N° 191, Nov. 24.)

Marcard. De l'emploi du ferrocyanure de potassium pour la clarification des vins. Rapport à la Chambre d'Agriculture de la Gironde, II° Semestre 1936.

Martin et Castaing. — La casse ferrique des vins blancs. (*Ann. des fals. et des fraudes*, 1934.)

— Le collage des vins blanc à la caséine. (*Ann. des fals. et des fraudes*, 1934.)

— La casse ferrique des vins blancs et son traitement. (*Bull. International du Vin*, Mars 35.)

Martini. — L'emploi du ferrocyanure de potassium comme stabilisateur et clarificateur des vins.

Meyer. — De l'influence des traitements subis par la vigne sur les propriétés organoleptiques et hygiéniques du vin. (Rapport au III[e] Congrès National des Médecins Amis des Vins de France.)

Mineur (E.). — Le collage bleu est inoffensif. Bordeaux, 1935.

Mousso. — Emploi du ferrocyanure de potassium et de l'acide phosphorique en œnologie. (*Ann des fals. et des fraudes*, 1929.)

Paccotet. — Vinification.

Pouchet. — Toxicologie.

— Sur l'emploi du ferrocyanure de potassium pour la vinification. (*Bull. de l'Ac. de Méd.*, 24 déc. 1935.)

Rabuteau. — Pharmacologie.

Randoin (Mme). — Vitamines, jus de raisin et vin. Rapport au II[e] Congrès National des Médecins Amis des Vins de France.

Reichard. — Pourquoi la clarification au ferrocyanure de potassium exige le concours d'un chimiste. *Wein und Rebe*, Août 1927.

Reuter. — Chimie toxicologique.

Ribereau-Gayon. — Dosage rapide du fer dans les vins blancs. (*Annales des fals. et des fraudes*, Paris, 22 nov. 29.)

— Le fer et le cuivre dans les vins blancs. (*Ann. des fals. et des fraudes*, Nov. 1930.)

— Sur la théorie et la technique du traitement des vins par le ferrocyanure. (*Bull. Inter. du Vin*, Oct. 34.)

Saint-Rat. — Explication d'une résistance surprenante à l'action toxique de l'acide cyanhydrique. (*Presse Médicale*, 9 oct. 1926.)

SCHOOFS. — Toxicologie.

SÉBASTIAN. — Le ferrocyanure de potassium dans les vins. (*Voix des Colons,* Juillet 1925.)

SEMICHON. — Le collage bleu. Conférence faite le 15 juillet 1934 à l'Assemblée Générale des Ingénieurs Chimistes de Bordeaux.

STREGLITZ et KNIGHT. — *Journal of American Medical Association,* 103, 1760-1934.

VON DER HEIDE. — Die Blauschonüng. *Wein und Rebe,* Mayence, 1926.

— *Wein und Rebe.* Mayence 1933.

VIOLLE. — Rapport au Conseil Supérieur d'Hygiène, Nov. 1925 et Mai 1926.